

SÉRIE A, N° 1471

N° D'ORDRE :

2337

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Georges DÉCHÊNE

Agrégé de l'Université

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES
SUBSTANCES SEMI-CONDUCTRICES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

11 MAI 1934

Soutenues le **Avril 1934** devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON..... *Président.*

CROZE..... } *Examineurs.*
DUPONT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

SÉRIE A, N° 1471

N° D'ORDRE :

2337

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Georges DÉCHÈNE

Agrégé de l'Université

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES
SUBSTANCES SEMI-CONDUCTRICES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

11 MAI 1934

Soutenues le Avril 1934 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON..... *Président.*

CROZE..... } *Examineurs.*
DUPONT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

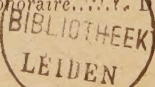
Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe

Professeurs honoraires	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLÉ.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET.....	T Électrotechnique générale.	G. BRUHAT.....	Physique.
G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	E. DARMOIS.....	Physique.
M ^{me} P. CURIE.....	T Physique générale.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. N.).
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. N.).
L. MARCHIS.....	T Aviation.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT.....	T Théorie des fonctions et théorie des transformations.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
A. COTTON.....	T Physique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY.....	T Physique.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
Charles PÉREZ.....	T Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
R. LESPIEAU.....	T Théories chimiques.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	PAUTENIER.....	Physique (P. C. N.).
É. BLAISE.....	T Chimie organique.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
P.-A. DANGEARD..	T Botanique.	P. JOB.....	Chimie générale.
V. AUGER.....	T Chimie appliquée.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	PRENANT.....	Zoologie.
Paul MONTEL.....	T Mécanique rationnelle.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	COMBES.....	Sciences natur. (P. C. N.).
O. DUBOSCQ.....	T Biologie maritime.	GARNIER.....	Mécanique rationnelle.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique.	PÉRIS.....	Mécanique des fluides.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	Mathématiques.
		GAULT.....	Chimie (P. C. N.).
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	Chimie (P. C. N.).
		LANQUINE.....	Géologie (S. P. C. N.).

Secrétaire..... R. UNIV. A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR REBOUL

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

Hommage de respect et de reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES SUBSTANCES SEMI-CONDUCTRICES

Par G. DÉCHÈNE

INTRODUCTION

Travaux antérieurs de MM. Reboul et Bodin.

Les travaux de MM. Reboul et Bodin⁽¹⁾ ont établi les faits généraux suivants :

Lorsqu'un courant électrique traverse une substance semi-conductrice (papier, brique, sels et oxydes métalliques, etc.), une discontinuité du potentiel se produit en général au contact de chacune des électrodes. Si l'une de ces électrodes est constituée par une grille, on y constate l'émission d'un rayonnement électromagnétique très absorbable et de centres électriques chargés (négatifs si la grille est anode, positifs si elle est cathode).

L'existence d'une discontinuité du potentiel et l'émission d'un rayonnement sont des phénomènes corrélatifs. Lorsque la discontinuité du potentiel à la grille n'atteint pas une valeur suffisante (quelques centaines de volts), aucun rayonnement n'est observé; pour certaines substances (CO^3Cu),

⁽¹⁾ REBOUL, *C. R.*, 1920, p. 1502; *C. R.*, 1921, pp. 210 et 1162; *C. R.*, 1922, p. 1452; *Journal de Physique*, 3, 1922, pp. 20 et 341; *Journal de Physique*, 7, 1926, p. 275; *Journal de Physique*, 2, 1931, p. 86.

BODIN, *Annales de Physique*, 7, 1927, p. 35.

cette condition n'est réalisée que pour un sens déterminé du courant.

Les substances utilisées doivent être faiblement conductrices de l'électricité (leur résistivité peut être, par exemple, de l'ordre de 10 mégohms-cm.), mais l'émission ne se produit pas avec les isolants.

M. Lafond ⁽¹⁾ a montré que les discontinuités du potentiel apparaissent si la substance est un liquide mauvais conducteur, mais il n'a pas pu mettre alors en évidence l'émission d'un rayonnement.

Des renseignements plus détaillés sur les travaux de MM. Reboul et Bodin seront donnés dans ce mémoire au cours de l'exposé.

Travaux antérieurs relatifs à la nature de la conductibilité des corps cristallisés.

Les substances semi-conductrices utilisées dans mes recherches étant cristallisées (sels et oxydes métalliques), il est utile de signaler les travaux relatifs à la conductibilité des cristaux.

Pour quelques substances seulement, la conductibilité est de nature électronique, comme pour les métaux. En général, elle est électrolytique, c'est-à-dire que le courant est transporté par un des ions qui constituent le réseau cristallin. Ces deux modes de conduction peuvent parfois coexister.

Ces conclusions ont été obtenues en considérant la nature des produits de l'électrolyse, la température de la substance étant suffisamment élevée pour que sa conductibilité devienne appréciable ⁽²⁾. Ainsi, dans le cas du chlorure de plomb placé entre des électrodes d'argent, aucun dépôt métallique n'apparaît à la cathode, tandis que du chlorure d'argent se

⁽¹⁾ LAFOND, *Thèse de doctorat*, Montpellier, 1930.

⁽²⁾ Pour la bibliographie, voir : CHRÉTIEN, *Revue générale des Sciences*, 21, 1929, p. 605.

forme à l'anode ; on en déduit que seul l'anion chlore est mobile.

But et plan de ce mémoire.

Je me suis proposé de compléter les travaux expérimentaux antérieurs et de rechercher une explication des phénomènes observés.

Pour cela, j'ai cherché à faire une étude complète des variations avec le temps de l'intensité du courant et des discontinuités du potentiel, en utilisant des tensions comprises entre une fraction de volt et 20 000 volts.

J'ai ensuite traité diverses questions qui n'avaient pas été abordées dans les travaux antérieurs : influence de divers agents physiques (température, éclairage des électrodes, pression exercée sur la substance semi-conductrice) ; étude des discontinuités du potentiel en courant alternatif ; étude spectrographique du rayonnement.

Des considérations théoriques développées dans ce mémoire permettent d'expliquer l'existence des discontinuités du potentiel et leurs variations. Divers arguments sont donnés en faveur d'une hypothèse qui situe l'émission du rayonnement, non dans la substance semi-conductrice, mais dans l'air au contact de la grille qui sert d'électrode.

L'exposé se divise en deux parties :

Première partie. — Etude expérimentale et théorique des variations de l'intensité du courant et des discontinuités du potentiel.

Deuxième partie. — Etude du rayonnement émis.

Mes recherches ont été faites au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier, pendant les années 1930, 1931, 1932 et 1933.

M. Reboul, professeur à la Faculté, m'a fourni le matériel expérimental ; il s'est intéressé à mon travail et m'a aidé de ses précieux conseils.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES VARIATIONS DE L'INTENSITÉ DU COURANT ET DES DISCONTINUITÉS DU POTENTIEL

CHAPITRE PREMIER

Procédés de mesure. Caractères généraux des discontinuités du potentiel. Influence de la tension.

I. — Procédés de mesure.

A. **Appareils.** — La substance semi-conductrice étudiée est en général disposée comme l'indique la figure 1. Elle est comprimée par couches minces successives dans un moule d'ébonite (section intérieure : 2 cm²), à l'aide d'une presse hydraulique, sous une pression de quelques milliers de kilogrammes par cm². Des sondes en fer distantes de 1 cm. permettent l'étude de la répartition des potentiels ; les trous percés dans l'ébonite pour le passage de ces sondes sont bouchés par des joints en paraffine.

Dans la plupart des cas, les électrodes sont en mercure qui assure un bon contact avec la substance semi-conductrice ; les deux extrémités du cylindre d'ébonite sont fermées par de la paraffine ; des fils de cuivre plongeant dans le mercure communiquent avec les pôles de la source électrique utilisée ; un thermomètre indique à 1/10^e de degré près la température de la substance.

On a utilisé parfois des électrodes en laiton ou en alumi-

nium ; les électrodes en laiton sont constituées par les pistons qui ont servi à la compression ; pour réaliser une électrode d'aluminium, on comprime fortement sur la substance semi-conductrice quelques feuilles minces de ce métal, puis on ferme le cylindre avec de la paraffine après avoir disposé le fil de cuivre qui sert à amener le courant électrique.

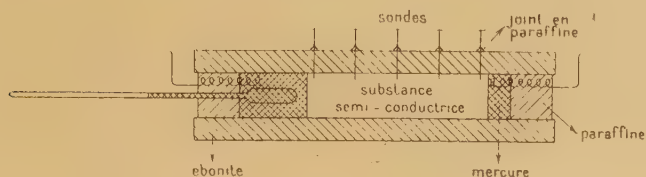


Fig. 1.

Avec ces dispositifs, la substance semi-conductrice est complètement à l'abri de l'humidité atmosphérique. Cette précaution est très importante, car une substance exposée à l'air acquiert par adsorption de vapeur d'eau une conductibilité superficielle appréciable variant avec l'état hygrométrique de l'atmosphère⁽¹⁾.

Sources du potentiel. — Des batteries de petits accumulateurs ont été utilisées comme sources de tension électrique jusqu'à quelques milliers de volts. Pour les tensions plus élevées, on a utilisé un montage classique dans lequel deux gros condensateurs (un microfarad) sont chargés par un transformateur à travers des kénotrons ; deux dispositifs de ce genre ont été utilisés, permettant d'atteindre le premier 6000 volts, le deuxième 20000 volts.

Mesure de l'intensité du courant. — Un galvanomètre à cadre mobile mesurait l'intensité du courant électrique tra-

⁽¹⁾ REBOUL, DÉCHÈNE et JACQUESSON, *Journal de Physique*, 8, 1927, p. 199.

VAILLANT, *C. R.*, 1923, p. 637.

versant la substance ; un déplacement de 1 cm. du spot lumineux correspondait à une intensité de 2,2 microampères, le galvanomètre étant légèrement shunté pour obtenir un amortissement suffisant de ses oscillations .

Pour la mesure des courants plus faibles, un électromètre sensible indiquait la différence de potentiel entre les extrémités d'une forte résistance en graphite intercalée dans le circuit ; par exemple, avec une résistance de 10 mégohms,

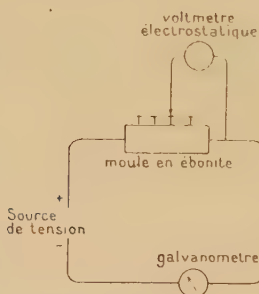


Fig. 2.

l'électromètre étant sensible à 1 millivolt, on pourrait déceler un courant de 10^{-10} ampères.

Mesure des potentiels. — Le même électromètre, en montage hétérostatique, servait à déterminer la répartition des potentiels le long de la cellule, dans le cas des faibles tensions. En modifiant la sensibilité, on pouvait utiliser cet appareil jusqu'à 100 volts environ.

Pour les tensions plus élevées, on a employé trois voltmètres électrostatiques gradués de 0 à 500 volts (sensibilité 5 volts), 0 à 1 000 volts (sensibilité 10 volts), 0 à 3 000 volts (sensibilité 25 volts) et un électromètre-balance type Abraham.

La figure 2 représente l'ensemble du montage réalisé.

B. Détermination des discontinuités du potentiel. — On mesure les différences de potentiel entre un électrode et les sondes successives ou entre les sondes consécutives, puis on

trace la courbe qui donne le potentiel des sondes en fonction de leur distance à l'électrode. On n'obtient une droite (fig. 3) que si la compression de la substance est bien uniforme. *Les discontinuités du potentiel* sur les électrodes sont représentées sur le graphique par les valeurs $\mathcal{V}_1$ et $\mathcal{V}_2$. On désignera

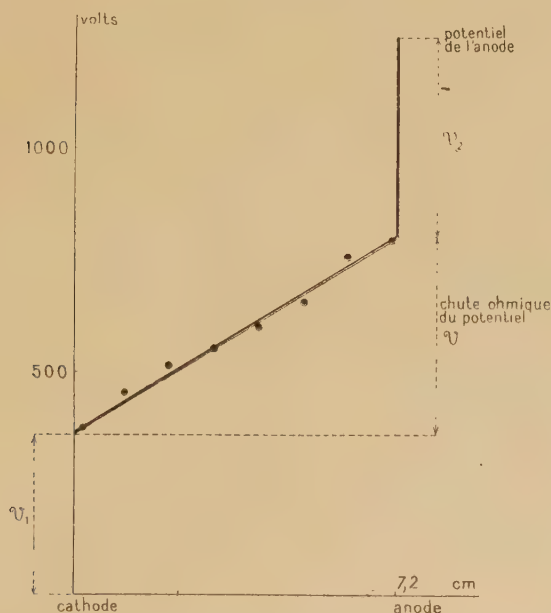


Fig. 3. — Substance utilisée, HgO .

par l'expression *chute ohmique de potentiel*, la d. d. p. V entre deux points pris à l'intérieur de la substance semi-conductrice et très voisins des électrodes.

On remarque que la détermination des discontinuités nécessite une extrapolation; on rend négligeable l'erreur possible en diminuant les distances qui séparent les sondes extrêmes des électrodes.

Substances utilisées. — Les substances utilisées ont été l'oxyde jaune de mercure, le carbonate de sodium effleuré,

l'oxyde de zinc et le chlorure de plomb. La nature de la conductibilité est connue pour ces deux dernières substances (conductibilité par l'anion chlore pour le chlorure de plomb⁽¹⁾, conductibilité électronique pour l'oxyde de zinc⁽²⁾).

2. — Résistance ohmique des substances semi-conductrices.

Dans un grand nombre de cas, la portion de substance semi-conductrice comprise *entre deux sondes* possède une résistance déterminée, c'est-à-dire que la discontinuité du potentiel entre ces deux sondes est proportionnelle à l'intensité du courant. En particulier, le rapport de la chute ohmique de potentiel dans la substance à l'intensité du courant est constant; on le désignera par l'expression *résistance ohmique de la substance semi-conductrice* ⁽³⁾; on appellera au contraire *résistance totale de la substance* pour une tension aux électrodes déterminée le rapport de cette tension à l'intensité du courant.

Aux tensions élevées, la résistance ohmique n'est plus bien définie si la substance a une faible résistivité ou si la compression a été insuffisante pour souder les grains; ce cas particulier sera traité plus loin.

A. Variations de la résistance ohmique d'une substance semi-conductrice. — Il est intéressant de connaître les causes susceptibles de modifier la résistance ohmique d'une substance

⁽¹⁾ TUBANDT, *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, **115**, 1921, p. 105.

⁽²⁾ F. SKAUPY, *Zeit. Physik.*, 1921, p. 259.

⁽³⁾ JOFFÉ indique le même résultat pour les cristaux isolants. Il signale cependant, pour des gradients de potentiel très élevés, une tendance à la saturation, c'est-à-dire un accroissement de la résistance ohmique (Rapports du 4^e Conseil de Physique Solvay, Gauthier-Villars, 1927). De même, la résistivité de l'oxyde cuivreux est bien déterminée pour les faibles tensions (GRONDHAL. *Reviews of modern physics*, avril 1933, p. 155).

ERRATA

- Page 8, ligne 8, lire « *différence de potentiel* » au lieu de « *discontinuité du potentiel* ».
- Page 11, ligne 1, lire « *absorption d'un quantum* » ; avant-dernière ligne, lire « *augmente lorsque le courant passe* ».
- Page 15, dans la dernière colonne du tableau, lire « 0,44 » au lieu de « 4,4 ».
- Page 25, ligne 23, lire « *un courant de 10^{-6} ampères* ».
- Page 37, dernière ligne, dans la formule de gauche, écrire « R_1 » au lieu de « R_2 ».
- Page 45, lignes 17 et 19, « NA » au lieu de « EA ».
- Page 52, lignes 3 et 7, lire « *ions positifs* » ; ligne 6, lire « *ions négatifs* » ; ligne 13, supprimer les signes négatifs ; au bas de la page, dans le tableau, dernière colonne, lire « $27 \cdot 10^{-3}$ » et « $27 \cdot 10^{-5}$ » au lieu de « $27 \cdot 10^{-2}$ » et « $27 \cdot 10^{-3}$ ».
- Page 57, ligne 30 et dernière ligne, lire « *ions positifs* » ; ligne 31, lire « *ions négatifs* ».
- Page 58, ligne 3, lire « *ions positifs* ».
- Page 61, lire « *une plaque en laiton est vissée* ».
- Page 78, ligne 4, lire « W_M ».
- Au bas des pages 82 et 85, page 86, ligne 5 et page 89, ligne 4, lire « *différence de potentiel* » au lieu de « *discontinuité du potentiel* ».
- Page 104, lignes 9 et 26, lire « *bande B* » au lieu de « *bande C* ».

semi-conductrice afin d'étudier leur influence sur les valeurs des discontinuités du potentiel.

a) *Influence de la compression.* — La résistivité est d'autant plus élevée que la substance comprimée est plus compacte ⁽¹⁾.

On peut donner de ce résultat l'interprétation suivante : chaque grain de la substance semi-conductrice possède une conductibilité superficielle appréciable provenant de ce que, au voisinage de la surface, la dissociation du réseau cristallin est plus importante ⁽²⁾. Une forte compression, en soudant les grains, diminue l'importance de cette conductibilité superficielle.

Cependant, si la compression n'a pas été suffisante pour faire adhérer les grains de la substance semi-conductrice, la résistivité est très grande; en particulier, ceci arrive avec l'oxyde de zinc dont les grains ne s'agglomèrent pas, même aux pressions élevées.

b) *Influence des impuretés et de l'humidité.* — La présence d'impuretés solides ou d'eau diminue beaucoup la résistivité d'un cristal ou d'une poudre comprimée ⁽³⁾.

Exemple. — Résistivités observées, dans les mêmes conditions de compression, avec de l'oxyde de mercure humide, puis avec la même substance après dessiccation prolongée : 10^{-1} et 200 mégohms-cm.

c) *Modification de la résistance ohmique avec le temps.* — La résistivité augmente parfois spontanément avec le temps, surtout pendant les premiers jours qui suivent la compression.

⁽¹⁾ CICHOCI. *C. R.*, 1928, p. 289; HEVESY, *Zeit. f. Phys.*, 10, 1922, p. 80; PHIPPS, LAUSING et COOKE, *Phys. Review*, 27, 1926, p. 113.

⁽²⁾ VAILLANT, *C. R.*, 1924, p. 530. La présence de gaz adsorbés accroît cette conductibilité superficielle.

⁽³⁾ JOFFÉ, *Loc. cit.*; TUBANDT et REINHOLD, *Zts. f. Electrok.*, 29, 1933, p. 313.

Exemple :

Substance	HgO
Longueur.	22 mm.
Section	2 cm ²

Résistance ohmique immédiatement après la compression : 11,2 mégohms.

Résistance ohmique au bout de 5 jours : 34 mégohms.

On explique cette variation de résistivité en remarquant que la substance devient spontanément de plus en plus compacte; au bout d'un temps assez long, il est très difficile de l'extraire du moule d'ébonite. Il y a donc soudure progressive des grains et on a vu (p. 9) qu'il en résulte un accroissement de la résistivité.

d) *Influence de la température.* — De nombreux auteurs ont étudié l'influence de la température T sur la conductibilité σ des cristaux ou des poudres agglomérées. Ils ont observé un accroissement très rapide qui peut en général être représenté par une formule de l'un des types suivants :

$$\log \sigma = A - \frac{B}{T}$$

ou

$$\log \sigma = a + bT.$$

Une élévation de température de quelques degrés suffit à doubler la conductibilité. D'ailleurs, quand la température varie, la résistivité n'atteint que progressivement sa valeur normale (¹).

e) *Influence de divers rayonnements.* — Divers auteurs ont signalé l'accroissement de la conductibilité des cristaux sous l'influence de divers rayonnements électromagnétiques (²) (ultra-violet, rayons X, rayons γ); il s'agit d'un effet photoélectrique interne, chaque centre électrique libéré

(¹) VAILLANT, *Journal de Physique*. 3, 1922, p. 87; *C. R.*, 1923, p. 637; JOFFÉ, *Loc. cit.*

(²) RONTGEN, *Ann. der Physik*. 64, 1921, p. 195; JOFFÉ, *Loc. cit.*

correspondant à l'absorption d'un quantum de lumière (Gudden et Pohl).

B. Cas particulier d'une substance de faible résistivité ou pour laquelle l'adhérence des grains est insuffisante. —

a) Dans ce cas, la loi d'Ohm n'est pas vérifiée aux tensions élevées; l'intensité i du courant électrique croît plus rapidement que la chute ohmique du potentiel V ; la résistance ohmique est fonction de V .

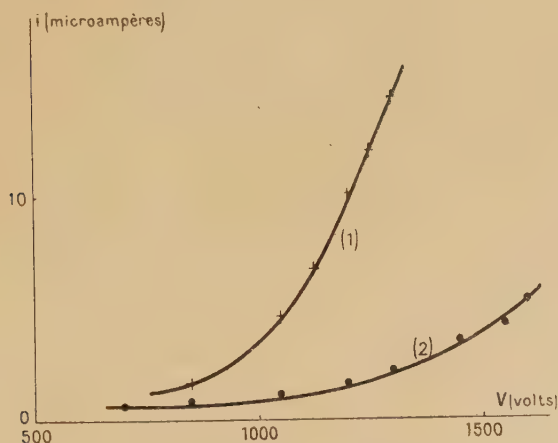


Fig. 4.

b) De plus, pour une valeur de V déterminée, la résistance ohmique augmente au cours du temps lorsqu'un courant traverse la substance.

Exemple. — Substance : ZnO , longueur : 22 mm., section : 2 cm². La figure 4 indique la variation de i avec V , au début des mesures (courbe 1), puis après qu'une tension de 1 200 volts a été utilisée pendant 30 minutes (courbe 2).

L'effet *b* peut s'observer seul; la résistance ohmique est alors indépendante de la tension, mais diminue lorsque le courant passe.

c) Quand la résistance ohmique varie avec la tension utilisée, elle dépend aussi du sens de cette tension lorsque la substance a été au préalable traversée par un courant pendant un temps suffisant.

Exemple. — Substance : ZnO . La chute ohmique du potentiel V est maintenue égale à 650 volts; l'intensité du courant varie de 1,6 à 0,3 microampères en 75 minutes, puis passe à 0,8 quand on inverse le sens de la tension.

En général, après une inversion, la résistance ohmique diminue d'abord, puis de nouveau augmente.

Les anomalies qu'on vient de décrire n'ont pas été observées dans le cas de l'oxyde jaune de mercure; elles se produisent avec le carbonate de sodium effleuré et avec le chlorure de plomb lorsque la résistivité de ces substances est faible (ordre de grandeur : 1 à 10 mégohms-cm.). On les obtient toujours quand on utilise l'oxyde de zinc, qui est cependant très résistant (ordre de grandeur de la résistivité : 1 000 mégohms-cm.); mais, dans ce cas, la faiblesse de la conductibilité provient de la mauvaise agglomération des grains ⁽¹⁾; la masse s'effrite aisément, même après une compression élevée.

Une interprétation des variations de la résistance ohmique des substances semi-conductrices sera proposée au chapitre IV (p. 59).

III. — Résistances de contact. Caractères généraux. Influence de la tension.

A. Résistances de contact. — On peut, en modifiant la tension utilisée, étudier la relation entre l'intensité i du courant et la discontinuité du potentiel $\mathfrak{V}$ sur une des électrodes.

On désignera le rapport $\frac{\mathfrak{V}}{i}$ par l'expression *résistance de*

(1) L'oxyde de zinc fondu est en effet bon conducteur; les cristaux de zincite peuvent servir de détecteurs.

contact sur l'électrode pour la discontinuité du potentiel φ . Cette résistance de contact décroît quand la discontinuité s'élève et dépend du sens du courant.

Influence du signe de l'électrode. Courbe caractéristique.

— Pour chaque valeur de la discontinuité du potentiel, il y a lieu de considérer deux résistances de contact, suivant que l'électrode considérée est anode (résistance de contact anodique) ou cathode (résistance de contact cathodique).

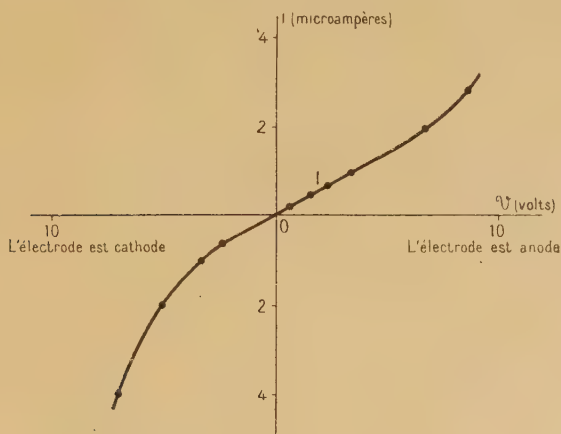


Fig. 5. — Substance utilisée, HgO .

Pour toutes les substances étudiées dans ce travail la courbe caractéristique représentant la relation $i = \varphi(V)$ (fig. 5) s'écarte plus rapidement de la forme rectiligne sur la branche négative que sur la branche positive ; par suite, la résistance cathodique est la plus faible. La dissymétrie est d'autant plus accusée que la substance est plus conductrice ; pour les substances de très grande résistivité (de l'ordre de 100 mégohms-cm.), les résistances de contact sont parfois presque indépendantes de l'intensité et du sens du courant même par des discontinuités de plusieurs centaines de volts ; la dissymétrie est, à résistivité égale, nettement plus accusée

avec l'oxyde jaune de mercure qu'avec les autres substances étudiées.

Si on place sur la figure 5 le point d'inflexion I au milieu de la partie sensiblement rectiligne de la courbe, il est sur la branche positive de la caractéristique.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux qu'on obtient avec un cristal conducteur comme la galène. La caractéristique d'un tel cristal présente aussi un point d'inflexion sur la branche positive, mais la partie sensiblement rectiligne au voisinage de ce point d'inflexion n'atteint pas l'origine; ainsi, pour les faibles valeurs positives, l'intensité croît moins vite que $\mathcal{V}$.

B. Applications. Variations des discontinuités du potentiel avec la tension, avec la résistivité et la forme de la substance semi-conductrice. — a) *Influence de la tension.* — Prenons d'abord le cas où la résistance ohmique est indépendante de

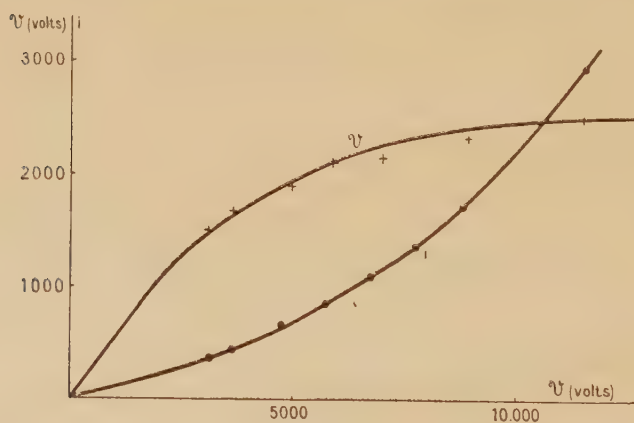


Fig. 6.

Substance : PbCl_2 ; Section : 2 cm^2 ; Longueur : 12 mm .

la tension. Les résistances de contact étant d'autant plus faibles que la tension V entre les électrodes est plus élevée,

la résistance totale diminue lorsque cette tension s'accroît ; l'intensité du courant augmente donc plus vite que V ; les discontinuités du potentiel, au contraire, augmentent moins vite que V (fig. 6).

Lorsque la résistance ohmique décroît avec la tension, on constate que la variation de la discontinuité du potentiel, quand l'intensité du courant augmente, est moins rapide que celle de la chute ohmique du potentiel ; par suite, dans ce cas encore, les discontinuités du potentiel augmentent moins vite que la tension appliquée entre les électrodes.

b) *Influence de la résistivité de la substance semi-conductrice.* — Dans des conditions comparables, les discontinuités du potentiel aux basses tensions sont du même ordre de grandeur pour des substances de résistivités très différentes ; les résistances de contact varient donc dans le même sens que cette résistivité.

Exemples. — Comparaison des résistances de contact et de la résistance ohmique pour diverses substances occupant une longueur de 25 mm. sous une section de 2 cm².

Nature de la substance	Résistance ohmique R (vers 15°)	Somme R' des résistances de contact aux deux électrodes pour une faible tension	Rapport $\frac{R'}{R}$
HgO	0,2 mégohms	3,2 mégohms	16
HgO	60 »	115 »	1,9
PbCl ²	2,1 »	8,4 »	4,0
PbCl ²	80 »	105 »	1,3
ZnO	124 »	500 »	4,0
ZnO	5.600 »	2.450 »	4,4

Une comparaison précise de l'importance des discontinuités du potentiel pour des substances de résistivités différentes est d'ailleurs impossible, car on trouve, pour la même résistivité, des résistances de contact très inégales. La résis-

tance de contact dépend, en effet, de la compression dans la couche superficielle qui touche l'électrode; lorsqu'on frotte les surfaces terminales de la substance, on y produit une décompression et les résistances de contact diminuent nettement; pour une même substance, les résistances de contact (anodiques ou cathodiques) sur les deux électrodes ne sont voisines que si on prend des précautions pour réaliser l'homogénéité, en ne comprimant qu'une faible épaisseur à la fois.

La diminution des résistances de contact quand la discontinuité du potentiel s'élève est d'autant plus rapide que la résistivité est plus faible (p. 13). Par suite, l'accroissement des discontinuités du potentiel avec la tension est moins rapide pour les substances conductrices. On n'atteint des valeurs de plusieurs milliers de volts pour les discontinuités du potentiel que si la résistivité est suffisante (1 mégohm-cm. par exemple).

Exemple. — Substance : CO^3Na^2 humide. Résistivité voisine de 0,1 mégohm-cm. pour les faibles tensions. Longueur : 22 mm.

Tension appliquée V (volts)	Discontinuité à l'anode $\mathcal{V}_1$ (volts)	Discontinuité à la cathode $\mathcal{V}_2$ (volts)	$\frac{\mathcal{V}_1}{V}$	$\frac{\mathcal{V}_2}{V}$
2	0,75	0,70	0,37	0,35
84	17	9,5	0,20	0,11
240	30	20	0,12	0,08

Pour une substance d'aussi faible résistivité, la résistance décroît très rapidement quand la tension s'élève; elle diminue au cours du temps au lieu d'augmenter comme pour les substances de résistivités moyennes ou élevées. Il est alors pratiquement impossible d'appliquer plus de quelques secondes une tension de plusieurs centaines de volts.

Mlle Collet ⁽¹⁾ indique que, pour les mêmes raisons, il est impossible de laisser appliquée à un cristal de galène une tension supérieure à 7 ou 8 volts ; la résistance diminue et l'échauffement est suffisant pour fondre la galène au voisinage de la pointe.

c) *Influence de la longueur occupée par la substance sur l'importance des discontinuités du potentiel.* — La résistance ohmique d'une substance, toutes choses égales d'ailleurs, est proportionnelle à la longueur occupée dans le moule d'ébonite ; les résistances de contact forment donc une fraction d'autant plus importante de la résistance totale et les discontinuités du potentiel sont d'autant plus élevées que cette longueur est plus faible. Pour des valeurs ne dépassant pas quelques millimètres, la chute ohmique de potentiel dans la substance est faible par rapport aux discontinuités du potentiel ; la résistance totale est alors presque indépendante de la longueur.

d) *Influence de la surface de contact des électrodes avec la substance.* — Si on diminue la surface de contact d'une électrode avec la substance semi-conductrice en recouvrant en partie de paraffine la surface terminale avant de placer le mercure ou en utilisant comme électrode une grille métallique, la densité du courant à travers cette surface augmente et les discontinuités du potentiel deviennent plus importantes.

Exemple. — Substance : PbCl_2 . Tension : 2 500 volts. En réduisant la surface de contact de 2 cm^2 à 0,33 cm^2 , la discontinuité du potentiel sur une des électrodes est passée de 210 volts à 320 volts ; en remplaçant le mercure par une grille en laiton appuyée par un piston, cette discontinuité est devenue 480 volts.

e) *Difficultés rencontrées dans la détermination des résistances de contact.* — Quand une substance semi-con-

(1) Mlle COLLET. *Annales de Physique*, 15, 1921, p. 300.

ductrice est traversée par un courant électrique, l'intensité du courant électrique et les discontinuités du potentiel se modifient avec le temps (chapitre II); ces modifications sont particulièrement accusées avec l'oxyde de mercure; après un temps suffisant, les variations sont lentes, mais on ne retrouve plus les mêmes valeurs après une interruption ou si on change pendant quelques minutes la tension utilisée. Il est donc difficile de faire des mesures comparables à des tensions différentes. On y arrive généralement en opérant de la façon suivante :

On soumet d'abord la substance à la tension la plus élevée qu'on désire étudier; on attend un temps suffisant pour que les variations de l'intensité du courant et des discontinuités du potentiel deviennent lentes; on utilise alors les tensions inférieures, en opérant le plus rapidement possible; on vérifie enfin, en reprenant la tension primitive, qu'on retrouve sensiblement les mêmes valeurs.

Ces difficultés ne se produisent pas en général si la substance a une très grande résistivité et si la tension utilisée n'est pas supérieure à quelques volts.

CHAPITRE II

Modifications des discontinuités du potentiel à tension constante. Influence du passage du courant et de divers agents physiques.

I. — Modifications des discontinuités du potentiel sous l'influence du passage du courant.

Lorsqu'un courant électrique traverse une substance semi-conductrice, les résistances de contact se modifient au cours du temps.

On s'occupera surtout des résultats obtenus aux tensions élevées, car leur étude est nécessaire pour l'explication des variations du rayonnement des cellules semi-conductrices (2^e partie, p. 82).

Les résultats relatifs aux faibles tensions ont fait l'objet d'une publication séparée⁽¹⁾; signalons seulement que les résistances de contact augmentent avec le temps si l'électrode est anode et diminuent si elle est cathode.

A. Cas où la substance utilisée est l'oxyde jaune de mercure. — Rappelons que, pour cette substance, les anomalies relatives à la résistance ohmique, signalées page 11, n'ont pas été observées; des anomalies d'un autre genre (p. 24) se produisent quand le passage du courant est suffisamment prolongé. Les modifications des discontinuités du potentiel avec le temps sont très importantes.

Sens des modifications des résistances de contact. — Quand un courant électrique traverse l'oxyde jaune de mer-

⁽¹⁾ *C. R.*, 198, 1934, p. 1021.

cure, les résistances de contact augmentent aux deux électrodes si les discontinuités du potentiel sont suffisamment élevées (quelques centaines de volts), alors qu'aux faibles tensions il y a diminution à la cathode. Les modifications sont plus importantes à l'anode qu'à la cathode ; elles disparaissent lentement quand on interrompt le courant.

Exemple. — 1. — Substance : HgO . Section : 2 cm^2 . Discontinuité du potentiel à l'anode maintenue égale à 980 volts.

Durée du passage du courant	Intensité du courant
1 minute	2,9 microampères
3 »	1,4 »
8 »	0,8 »
120 »	0,1 »

2. — Substance : HgO . Section : 2 cm^2 . Discontinuité du potentiel à la cathode maintenue égale à 840 volts.

Durée du passage du courant	Intensité du courant
1 minute	23 microampères
8 »	21 »
60 »	16 »

Variation des discontinuités avec le temps lorsqu'une tension constante est utilisée. Caractères généraux. — Dès le début, si la substance est bien uniformément comprimée et si les deux électrodes ont même surface, la discontinuité du potentiel est beaucoup plus grande à l'anode qu'à la cathode. A l'anode, la discontinuité du potentiel augmente rapidement ; par suite, l'intensité du courant qui traverse la substance diminue. A la cathode, l'accroissement de la résistance du contact et la diminution de l'intensité du cou-

rant tendent à produire des effets inverses ; c'est en général une diminution de la discontinuité du potentiel qu'on y observe.

Cependant, après un passage du courant assez prolongé, on observe parfois un accroissement de la discontinuité cathodique. De même, au début des mesures, si les deux discontinuités du potentiel sont du même ordre de grandeur

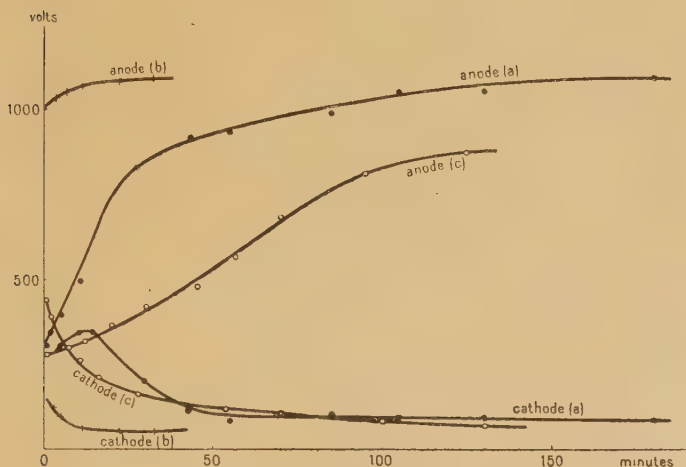


Fig. 7.

(ce qui peut arriver par suite d'une dissymétrie dans la compression ou lorsque la surface de la cathode est plus faible que celle de l'anode) la discontinuité à la cathode subit d'abord un léger accroissement (figure 7, courbes [a]).

Variation des discontinuités avec le temps. Etude détaillée d'un cas particulier. — Les figures 7 et 8 (courbes [a]) représentent la variation des discontinuités du potentiel et de l'intensité du courant dans un cas particulier, la tension utilisée étant 1325 volts.

Sur les mêmes figures, les courbes [b] représentent les résultats obtenus lorsque la tension de 1325 volts est réta-

blie après une interruption de 3 h. $1/2$; on voit que les discontinuités du potentiel et l'intensité du courant, du fait de l'interruption, se sont légèrement rapprochées de leurs valeurs initiales.

Enfin, après cette deuxième mesure, on a inversé le sens de la tension ; les courbes [c] représentent les variations de l'intensité du courant et des discontinuités du potentiel après

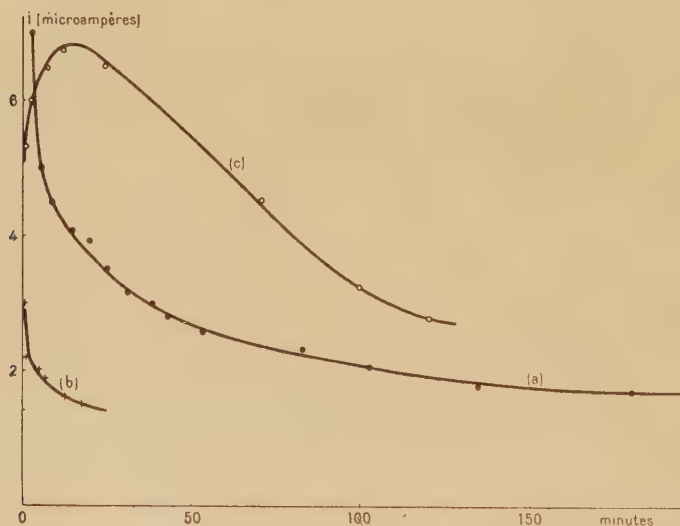


Fig. 8.

l'inversion. On voit que l'inversion fait de suite augmenter la discontinuité à l'électrode qui devient anode (de 70 à 280 volts) et diminuer la discontinuité à l'autre électrode (de 1100 à 450 volts) ; cette deuxième variation étant de beaucoup la plus importante, il y a accroissement de l'intensité du courant (de 1,5 à 5,2 micro-ampères). Puis la discontinuité du potentiel s'accroît à l'anode ; la discontinuité à la cathode diminue ; l'intensité du courant diminue après être passée par une valeur maxima (on n'observe d'ailleurs pas ce maxi-

mum dans tous les cas). On peut remarquer qu'au début les résistances de contact diminuent sur les deux électrodes ; en effet, malgré l'accroissement rapide de l'intensité du courant, la discontinuité cathodique diminue et la discontinuité anodique reste presque stationnaire. Cette diminution des résistances de contact pour des discontinuités du potentiel élevées ne s'observe avec l'oxyde de mercure qu'après une inversion du courant.

Influence de la tension appliquée sur la valeur limite de l'intensité du courant. — On sait que, pour un état déterminé de la substance, l'intensité du courant augmente plus rapidement que la tension appliquée (p. 15).

On peut aussi se proposer de comparer les valeurs limites de l'intensité pour des tensions différentes ; plus exactement, puisque, dans le cas d'un passage prolongé du courant, il apparaît des anomalies dans la répartition du potentiel (page 24), on considérera les valeurs de l'intensité observées après plusieurs heures, quand la variation avec le temps est devenue très lente. Les modifications des résistances de contact étant d'autant plus importantes que la tension est plus élevée, ces valeurs augmentent peu avec la tension utilisée.

Exemple :

Tension utilisée	Intensité du courant au bout de quelques heures
1.200 volts	1,0 microampère
2 000 »	1,1 »
2.500 »	1,2 »

Ces mesures ont été faites dans l'ordre des potentiels croissants. Après avoir utilisé pendant quelques heures la tension 2 500 volts, l'intensité du courant n'était plus que 0,5 microampère si on reprenait la tension 1 200 volts.

Etude des modifications dans la masse observées dans le cas des mesures prolongées. — Les modifications étudiées jusqu'ici étaient purement superficielles. Si le passage du courant est prolongé, des modifications dans la masse se produisent et la courbe qui représente la répartition des

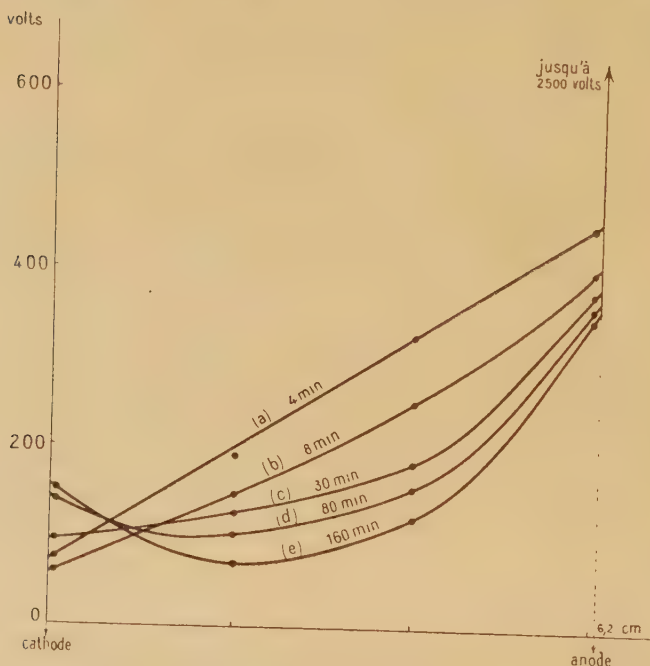


Fig. 9.

potentiels dans la substance n'est plus une droite. L'apparition de ces anomalies est d'autant plus rapide que l'intensité du courant est plus grande ; si la résistance ohmique est faible (quelques mégohms), elles sont sensibles au bout de quelques minutes pour une tension de quelques milliers de volts ; lorsque la résistance ohmique atteint plusieurs centaines de mégohms, elles n'apparaissent qu'après plusieurs heures.

Les diverses courbes de la figure 9 indiquent la modification de la répartition des potentiels dans la masse d'oxyde de mercure (tension utilisée : 2 500 volts ; longueur : 62 mm. ; section : 2 cm²). Au début, la courbe représentative est une droite (*a*). Puis la partie voisine de la cathode devient moins résistante (*b* et *c*). Enfin, les discontinuités du potentiel mesurées entre la cathode et certaines sondes éloignées deviennent plus faibles que la discontinuité du potentiel entre cette électrode et la sonde voisine (*d*, *e*). Ces anomalies ont toujours été observées avec l'oxyde de mercure, même lorsque la résistivité était élevée, en prolongeant suffisamment le passage du courant.

On peut expliquer ces phénomènes par l'hypothèse suivante :

L'électrolyse du sel amène la formation de mercure à la cathode ; ce mercure ne forme pas une couche régulière, mais pénètre dans la masse sous forme de fils fins à partir de certains points de l'électrode ⁽¹⁾. La résistance de la substance au voisinage de la cathode devient ainsi plus faible. Montrons que, si les filaments mercuriels se forment, leur résistance peut être beaucoup plus petite que celle de l'oxyde de mercure dans lequel ils se sont formés. Supposons pour simplifier qu'un courant de 10^{-5} ampères passe pendant 30 minutes, le mercure déposé par l'électrolyse formant des filaments longs de 1 cm. et normaux aux électrodes ; un calcul élémentaire montre que la section totale de ces filaments est alors $1,37 \cdot 10^{-7}$ cm² et leur résistance est 680 ohms, alors que la résistance de l'oxyde de mercure est par exemple de

(1) Quand on opère à température élevée, la formation de ces « dentrites métalliques », dans un cristal est rapide et les électrodes se trouvent mises en court-circuit. L'étude de la conductibilité des cristaux aux températures élevées n'a pu être faite correctement qu'après que Tubandt et Lorenz (*Zeit. Phys. Chem.*, 87, 1914, p. 560) ont indiqué une technique permettant d'éviter cet inconvénient.

quelques mégohms par centimètre. Cependant, ces filaments ne transportent pas tout le courant électrique, car chacun d'eux est séparé de la substance qui l'entoure par une résistance de contact élevée.

Il reste à expliquer pourquoi la discontinuité du potentiel entre la cathode et une sonde éloignée 2 devient plus faible que la discontinuité du potentiel entre cette cathode et la

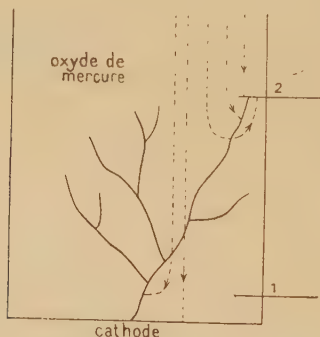


Fig. 10.

sonde voisine 1. Il suffit pour cela d'admettre que les filaments mercuriels, en se ramifiant à partir d'un point privilégié (ou de quelques points privilégiés) viennent rencontrer cette sonde 2 ; elle est alors séparée de l'électrode par une résistance relativement faible (mais non négligeable, car chacun des filaments est très fin) ; la figure 10 montre alors schématiquement (en pointillés) la forme de quelques lignes de courant dans la substance.

B. Cas où la substance utilisée est l'oxyde de zinc. — Comme on l'a déjà signalé (p. 9), l'oxyde de zinc pulvérisé se comprime très mal ; la masse obtenue s'effrite aisément et présente une grande résistivité. Les anomalies relatives à la résistance ohmique (diminution quand la tension s'élève,

accroissement au cours du temps) sont particulièrement importantes pour cette substance.

Variation des discontinuités du potentiel avec le temps.

— L'accroissement des résistances de contact sous l'influence du passage du courant est en général plus rapide que celui de la résistance ohmique; les discontinuités du potentiel augmentent donc au cours du temps, mais souvent d'une manière peu sensible.

Exemple. — Tension utilisée; 1 200 volts.

	Intensité du courant	Discontinuité anodique du potentiel	Discontinuité cathodique du potentiel
Au début	1,6 microamp.	455 volts	100 volts
Après 75 minutes.	0,3 »	480 »	100 »

Influence d'une inversion. — Une inversion du courant fait diminuer les résistances de contact en même temps que la résistance ohmique. La répartition des potentiels est peu modifiée; cependant, la discontinuité du potentiel sur une électrode déterminée est un peu plus élevée quand cette électrode est anode.

Ainsi, dans l'exemple précédent, l'inversion a été réalisée après 75 minutes de passage du courant; l'intensité du courant a augmenté de 0,3 à 0,8 microampères; la discontinuité à l'anode (devenue cathode) a peu varié (de 480 à 470 volts).

C. Cas où la substance utilisée est le chlorure de plomb ou le carbonate de sodium effleuré. — *Cas du chlorure de plomb de résistivité élevée* (100 mégohms-cm. par exemple):

Dans ce cas, comme pour les faibles tensions, la répartition des potentiels au cours du temps ne subit pas de variation sensible. Les discontinuités sont plus faibles que dans le cas de l'oxyde de mercure.

De plus, une inversion ne modifie pas sensiblement les discontinuités, les résistances de contact anodique et cathodique restant presque égales, même aux tensions élevées (p. 13).

Exemple. — Longueur occupée : 22 mm. Résistivité : 100 mégohms cm. Section : 2 cm². La tension étant de 510 volts, les discontinuités sont restées pendant 3 jours constantes et indépendantes du sens du courant (140 volts et 80 volts).

Cas du carbonate de sodium ou du chlorure de plomb de faible résistivité (1 à 10 mégohms-cm. par exemple) :

La résistivité ohmique reste en général définie à un instant donné, c'est-à-dire que la chute ohmique du potentiel est proportionnelle à l'intensité du courant, mais cette résistance augmente au cours du temps.

La discontinuité du potentiel augmente à l'anode ; à la cathode, elle diminue ou augmente faiblement suivant les cas ; si la cathode est une grille, la discontinuité y est plus élevée et c'est toujours un accroissement qu'on observe au début ; les variations des discontinuités sont, pour des résistivités comparables, plus importantes avec le carbonate de sodium effleuré qu'avec le chlorure de plomb.

Une inversion, comme pour l'oxyde de zinc, modifie peu la répartition des potentiels. Cependant, pour une tension donnée, la discontinuité sur une électrode est un peu plus élevée lorsque cette électrode est anode.

Les discontinuités du potentiel et leurs variations sont plus importantes si on diminue la surface de contact de l'électrode avec la substance, par exemple en utilisant une grille.

Exemple. — Substance : PbCl₂ ; longueur : 15 mm. ; section : 2 cm² ; une des électrodes est constituée par une grille. La grille étant anode, la tension nécessaire pour y maintenir une discontinuité de 2 000 volts est 7 850 volts au début et 7 500 volts après 6 heures de passage du courant. Quelques jours après, on fait de nouveau passer le courant ; la grille

étant cathode, la tension nécessaire pour y obtenir une discontinuité de 2 000 volts varie en 25 minutes de 8 000 à 7 050 volts.

Après un passage du courant assez prolongé, alors que la résistance ohmique ne varie sensiblement plus, il arrive que la résistance de contact, qui avait d'abord augmenté, diminue lentement.

Exemple. — Substance : CO^3Na^2 . Tension : 2 875 volts. La cathode est constituée par une grille.

Durée du passage du courant	Discontinuité — du potentiel sur la grille	Intensité du courant
1 minute	625 volts	45 microampères
10 »	825 »	27 »
26 »	820 »	23 »
80 »	575 »	23 »

D. Remarques sur la production d'une décharge électrique superficielle avec suppression des résistances de contact. — Quand la discontinuité du potentiel sur une électrode atteint des valeurs élevées, l'accroissement de l'intensité du courant devient extrêmement rapide (fig. 6) ; on entend alors parfois un bruit d'explosion. Quand cette explosion se produit, il est rare (je ne l'ai observé que dans un seul cas) que la substance soit percée par un canal reliant les deux électrodes. En général, l'explosion est un phénomène superficiel ; la résistance ohmique n'est pas modifiée, mais la discontinuité du potentiel disparaît sur l'électrode où la décharge s'est produite. Si on supprime la tension et qu'on la rétablit de temps en temps, on constate que la résistance du contact reprend peu à peu sa valeur primitive.

Exemple. — Substance : PbCl^2 . Tension : 7 200 volts.

L'anode est constitué par une grille ; la discontinuité du potentiel était 2 700 volts avant la production de la décharge

superficielle. Le tableau suivant indique le rétablissement progressif de cette discontinuité.

Temps écoulé depuis l'éclatement superficiel	Discontinuité du potentiel sur la grille (anode)
2 heures	250 volts
7 »	280 »
1 jour	380 »
3 »	500 »

La décharge superficielle est parfois précédée, pendant une fraction de minute, d'une diminution très rapide de la discontinuité du potentiel; on peut alors éviter l'explosion en interrompant le courant électrique pendant quelques heures.

II. — Influence de diverses causes physiques sur la valeur des résistances de contact.

A. Influence de la température. — L'expérience montre qu'un échauffement de quelques dizaines de degrés fait varier sensiblement dans le même rapport les résistances de contact et la résistance ohmique, de sorte que la répartition des potentiels est peu modifiée.

Exemple. — Substance : HgO. Longueur : 22 mm. Section : 2 cm². Tension : 2 volts.

Température	Intensité du courant	Discontinuité du potentiel sur l'anode
16°8	6.10 ⁻¹⁰ ampères	1 volt, 29
27°	18.10 ⁻¹⁰ »	1 volt, 25
40°	34.10 ⁻¹⁰ »	1 volt, 28

Pour ces mesures, la substance est chauffée lentement dans un bain d'huile isolante.

Si l'échauffement n'est produit qu'au voisinage d'une élec-

trode, il en résulte une diminution de la discontinuité du potentiel.

Exemple. — Substance : HgO . Le moule d'ébonite est posé verticalement, le joint en paraffine étant supprimé à la partie supérieure ; une mince couche de mercure sert d'abord d'électrode ; en ajoutant du mercure tiède, on élève la température du contact. La tension étant de 4 volts, un échauffement d'environ 20° a fait varier la discontinuité du potentiel de 2 volts 50 à 1 volt 83.

B. Influence de l'éclairement. — Une électrode étant constituée par une grille, la résistance de contact diminue lorsqu'on l'éclaire fortement ⁽¹⁾. La source lumineuse utilisée était une lampe électrique de 75 watts dont le filament se trouvait à 5 cm. de la grille ; une cuve à eau mince (1 cm.) était interposée pour éviter l'échauffement de la substance semi-conductrice. On n'a obtenu ainsi des variations appréciables des résistances de contact qu'avec l'oxyde de mercure ; la modification subsiste plusieurs minutes après qu'on a cessé d'éclairer.

Exemple. — Substance : HgO , longueur : 1 cm., section : 2 cm^2 , tension : 1 volt. En éclairant quelques secondes, la résistance de contact à la grille, utilisée comme anode, passe de 36 à 5,5 mégohms. En supprimant l'éclairement, on a observé la variation suivante avec le temps.

Temps écoulé	Résistance de contact sur la grille
1/2 minute	18 mégohms
1 minute	22 »
1 1/2 minute	27 »
2 1/2 minutes	33 »

(1) Le même phénomène a été observé dans le cas des cristaux conducteurs. JACKSON, *Phil. mag.*, 7, 1929, p. 866.

C. Influence de la pression exercée par l'électrode sur la substance semi-conductrice. — L'accroissement de la pression exercée par l'électrode sur la substance semi-conductrice fait aussi diminuer la résistance du contact ⁽¹⁾.

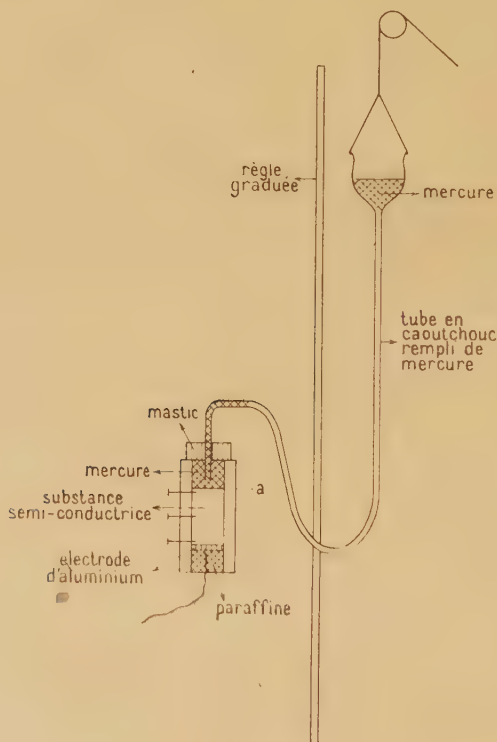


Fig. 11.

La figure 11 représente le dispositif utilisé pour cette étude. En déplaçant verticalement le réservoir à mercure R, on peut

⁽¹⁾ Divers auteurs (par exemple Mlle COLLET, *loc. cit.*, p. 276) ont indiqué le même résultat dans le cas des cristaux conducteurs.

faire varier la pression exercée en a sur la substance depuis quelques centimètres de mercure jusqu'à deux atmosphères.

Exemple. — Substance : PbCl^2 . Tension : 2 000 volts. L'électrode considérée est la cathode.

Pression en cm. de mercure	Discontinuité du potentiel
30	250 volts
80	230 »
150	220 »

D. Influence de la nature de l'électrode. — L'étude de l'influence de la nature de l'électrode est difficile à faire avec précision ; lorsqu'on enlève une électrode et qu'on cherche à

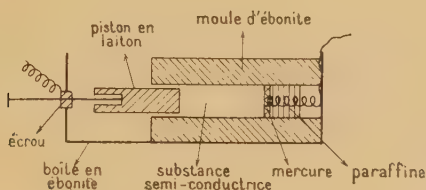


Fig. 12.

la replacer dans les mêmes conditions, on ne retrouve jamais les mêmes valeurs pour les résistances de contact ; l'électrode entraîne, quand on la retire, quelques grains de la substance et la compression superficielle se trouve modifiée ; il se peut aussi que certaines régions de l'électrode, dont la surface varie d'une expérience à une autre, appuient mal sur la substance semi-conductrice.

Pour essayer de comparer cependant d'une manière approchée diverses électrodes, on a fait des mesures croisées.

La figure 12 indique le dispositif utilisé ; la vis V est fortement serrée et toujours dans les mêmes conditions ; on

modifie la nature de l'électrode en recouvrant la face du piston qui vient en contact avec la substance d'une feuille métallique très mince.

Exemple. — Substance : CO^3Na^2 effleuré. Tension : 480 volts. L'électrode mobile est l'anode.

Nature de l'électrode	Discontinuité du potentiel
Aluminium	290 volts
Argent	220 »
Cuivre	220 »
Aluminium	290 »
Argent	260 »
Cuivre	340 »
Aluminium	340 »
Argent	320 »
Cuivre	350 »

La seule conclusion qu'on puisse tirer de ces mesures est que les résistances de contact sont du même ordre de grandeur pour toutes les électrodes utilisées.

CHAPITRE III

Mesures en courant alternatif. Capacités au contact.

A. — Généralités. — Lorsqu'une tension alternative est appliquée à une substance semi-conductrices, le courant électrique qui la traverse a une valeur moyenne nulle s'il n'existe aucune cause de dissymétrie ou si la tension efficace est assez faible pour que les résistances de contact restent indépendantes du sens du courant ; sinon, le courant alternatif est partiellement rectifié.

Dans tous les cas, les valeurs moyennes et efficaces de l'intensité du courant et des discontinuités du potentiel ne sont pas celles qu'on calcule en admettant que les valeurs instantanées sont les mêmes qu'en courant continu ⁽¹⁾. C'est un résultat auquel on doit s'attendre ; dans la région du contact où se produit la variation rapide du potentiel, le champ électrique est très élevé ; la production de ce champ électrique nécessite la formation d'une couche électrique sur l'électrode métallique ; le contact possède donc une capacité ; il est assimilable à un condensateur qui présente des fuites. Les mesures faites en courant alternatif permettront de déterminer les capacités au contact ; on montrera (chapitre IV) qu'on peut en déduire l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche dans laquelle se produit la variation rapide du potentiel.

⁽¹⁾ Il en est de même pour la galène aux fréquences élevées ; il en résulte une diminution de la rectification (Mlle COLLET, *loc. cit.*, p. 314).

B. — **Mesure des capacités au contact.** — *Procédés de mesure* : La tension alternative utilisée est fournie par un transformateur.

Un électromètre à quadrants branché entre une électrode et une sonde très rapprochée devrait indiquer la valeur moyenne (montage hétérostatique) ou la valeur efficace (montage idiostatique) de la discontinuité du potentiel sur cette électrode. Mais le contact d'une sonde avec la substance semi-conductrice a une faible surface et, par suite, une résistance élevée, très supérieure en général à la capacitance de l'électromètre ; cet appareil indique alors une valeur trop faible. On peut mettre en évidence la résistance au contact d'une sonde ; si, en courant continu, on relie deux sondes par un fil métallique, le courant électrique dérivé dans ce fil est très faible ; l'intensité du courant à travers la substance et les discontinuités du potentiel sont à peine modifiées. Pour savoir si cette cause d'erreur intervient d'une manière sensible, on regarde si la discontinuité du potentiel moyenne en courant alternatif mesurée entre deux points 1 et 3, est la somme algébrique des discontinuités du potentiel mesurées entre 1 et 2 et entre 2 et 3, quels que soient les points, 1, 2, 3 choisis (sondes ou électrodes) ; la vérification n'est bonne qu'avec les substances très conductrices (résistivité : quelques dixièmes de mégohms-cm. au maximum).

La difficulté rencontrée dans la recherche des discontinuités du potentiel n'intervient pas dans la mesure de l'intensité efficace du courant qui traverse la substance ; pour cette mesure, on détermine la discontinuité du potentiel efficace entre les extrémités d'une résistance r en série avec la substance. Mais une partie du courant se dérive alors dans la capacité de l'électromètre ; pour faire la correction nécessaire, on doit déterminer au préalable la capacitance de cet appareil ; on peut d'ailleurs supprimer la résistance r et mettre directement l'électromètre en série avec la substance.

Exemples de mesures faites en courant alternatif à basse tension. — En opérant à basse tension, la résistance du contact est bien définie et un calcul assez simple permet la détermination des capacités au contact.

On vérifie d'abord que, dans la limite des tensions utilisées, la déviation de l'électromètre en montage idiostatique est proportionnelle au carré de la tension.

Pour déterminer la capacitance $\mathcal{R}$ de l'électromètre, on mesure la valeur efficace $V'e$ de la tension indiquée par l'électromètre lorsqu'une tension efficace Ve est appliquée à travers une résistance connue r_1 — On a $\frac{V'e}{Ve} = \frac{\mathcal{R}}{\sqrt{\mathcal{R}^2 + r_1^2}}$.

$\mathcal{R}$ dépend de la position de l'aiguille, mais pouvait être pris constant dans la limite des tensions utilisées. Lorsque l'électromètre est en dérivation avec une résistance r , l'ensemble

présente une résistance $r_E = \frac{\frac{1}{r}}{\frac{1}{r^2} + \frac{1}{\mathcal{R}^2}}$ et une capacitance

$$r_E' = \frac{\frac{1}{\mathcal{R}}}{\frac{1}{r^2} + \frac{1}{\mathcal{R}^2}}$$

Désignons par R_1 et R_2 les résistances de contact sur les électrodes, mesurées en courant continu pour une faible tension, et par R la résistance ohmique; supposons que les deux contacts présentent la même capacité C ; chacun d'eux est assimilable à une capacité C en dérivation avec une résistance (R_1 ou R_2), leurs résistances sont :

$$r_1 = \frac{\frac{1}{R_1}}{\left(\frac{1}{R_1}\right)^2 + C^2\omega^2} \quad r_2 = \frac{\frac{1}{R_2}}{\left(\frac{1}{R_2}\right)^2 + C^2\omega^2}$$

et leurs capacitances sont :

$$r_1' = \frac{C\omega}{\left(\frac{1}{R_1}\right)^2 + C^2\omega^2} \quad r_2' = \frac{C\omega}{\left(\frac{1}{R_2}\right)^2 + C^2\omega^2}$$

L'ensemble de la substance semi-conductrice et de l'électromètre mis en série a la résistance $R_E + r_1 + r_2 + R$ et la capacitance $r'_E + r'_1 + r'_2$.

Si V_e est la tension efficace utilisée, la tension efficace indiquée par l'électromètre est

$$V'_e = V_e \frac{\sqrt{r_E^2 + r_E'^2}}{\sqrt{(r_E + r_1 + r_2 + R)^2 + (r'_E + r'_1 + r'_2)^2}}$$

On détermine par tâtonnements, en s'aidant d'une méthode graphique, la valeur à choisir pour C de façon à obtenir pour la quantité V' le résultat indiqué par l'expérience; la discussion complète montre qu'il n'y a pas indétermination, pourvu qu'on choisisse pour r une valeur assez faible.

Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus.

Nature de la substance	Longueur occupée par la substance (mm.)	Résistivité de la substance (mégohms-cm.)	Résistances de contact sur les électrodes (mégohms)	Capacité des contacts en farads. Surface : 2 cm ²
HgO . . .	11	2,5	1,6 — 3	10 ⁻⁹
PbCl ₂ . . .	22	85	20 — 175	0,6.10 ⁻¹⁰
CO ³ Na ² . . .	1		0,25 — 1,5	5.10 ⁻⁹
CO ³ Na ² . . .	11	50	20 — 25	1,3.10 ⁻¹⁰
CO ³ Na ² . . .	11	56	25 — 28	4.10 ⁻¹⁰

Il faut remarquer que, lorsque les résistances de contact sur les électrodes sont inégales, les capacités au contact de ces électrodes doivent aussi être différentes et la méthode utilisée ne donne qu'une valeur approchée.

Durée de l'établissement des discontinuités du potentiel.
On peut, avec les résultats numériques précédents, calculer la durée de l'établissement des discontinuités du potentiel; les valeurs obtenues sont de l'ordre du centième de seconde.

CHAPITRE IV

Considérations théoriques

L'analogie des résultats obtenus avec les substances semi-conductrices et de ceux qu'on observe avec les cristaux conducteurs, comme la galène, a été signalée à plusieurs reprises (influence de la tension, p. 14 ; influence de divers agents physiques, pp. 31, 32).

Il est donc logique d'examiner d'abord les hypothèses, relatives aux résistances de contact, déjà proposées au sujet des cristaux conducteurs. Dans la deuxième partie de ce chapitre seront exposées des considérations théoriques qui rendent compte des phénomènes observés avec les substances semi-conductrices.

I. — Examen des hypothèses proposées au sujet des résistances de contact dans le cas des cristaux conducteurs.

A. — Les résistances de contact ne peuvent être expliquées par la présence d'une substance isolante. — M. Bodin a déjà montré (*loc. cit.*, p. 88) que l'existence des discontinuités du potentiel ne peut être attribuée à la présence d'une couche isolante entre l'électrode métallique et la substance semi-conductrice. La matière isolante dont il faudrait admettre l'existence aurait une conductibilité beaucoup plus faible que celle de la substance utilisée ; or, les oxydes ou les sels métalliques qui pourraient ternir l'électrode ne sont pas particulièrement résistants.

On ne peut admettre que la couche isolante se produit sous

l'influence du passage du courant (par exemple par électrolyse), car, dans ce cas, les résistances de contact, nulles au début, augmenteraient ensuite constamment, d'autant plus que la tension utilisée serait plus grande. On sait qu'au contraire les résistances de contact apparaissent dès que le courant est établi, qu'elles diminuent parfois au cours du temps et décroissent quand la tension augmente.

B. Les discontinuités du potentiel ne sont pas dues à une polarisation électrolytique des électrodes. — On a fait intervenir parfois la polarisation électrolytique pour expliquer la détection avec les cristaux conducteurs. J'ai vérifié qu'une force électro-motrice de polarisation apparaît effectivement lorsqu'un courant électrique traverse une substance semi-conductrice, mais elle ne dépasse jamais un ordre de grandeur supérieur au volt; on en a tenu compte pour la détermination correcte des discontinuités du potentiel aux faibles tensions.

C. Les discontinuités du potentiel ne doivent pas être attribuées à des forces électro-motrices thermoélectriques. — Les forces électro-motrices thermoélectriques peuvent jouer un certain rôle dans le fonctionnement des détecteurs à cristaux, le dégagement de chaleur au contact de la pointe métallique et du cristal étant notable; mais, pour une substance de grande résistivité, l'échauffement est faible même aux tensions élevées; j'ai vérifié d'ailleurs que la force électro-motrice thermoélectrique obtenue en échauffant une électrode de plusieurs dizaines de degrés ne dépasse pas quelques millivolts.

D. Hypothèses électroniques. Théorie de Frenkel et Joffe. — De nombreux auteurs⁽¹⁾ ont proposé des théories électro-

(1) PIERCE, *Phys. Review.*, 29, 1909, p. 478; OGAWA, *Phil. mag.*, 6, 1928, p. 175; GUILLET, *C. R.*, 1926, p. 350; DUBON, *C. R.*, 1927, p. 1023; PELABON, *C. R.*, 1929, p. 620.

niques, en général seulement qualitatives, pour expliquer le fonctionnement des contacts rectifiants. Pour qu'un courant électrique traverse la surface de contact d'un cristal à conductibilité électronique et d'une électrode métallique, des électrons doivent franchir un mince intervalle (ou une couche de passage) qui sépare les deux milieux. Or, des travaux expérimentaux ⁽¹⁾ ont montré qu'il faut établir à la surface d'un métal un champ électrique très élevé (ordre de grandeur : $10^6 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$) pour en extraire des électrons. Ce champ électrique suffit à créer entre les deux substances une discontinuité du potentiel appréciable.

Une théorie électronique quantitative des résistances de contact, valable seulement pour les faibles tensions, a été proposée par Frenkel et Joffé ⁽²⁾. Ces auteurs admettent, pour la répartition des vitesses des électrons dans le métal et pour les conditions du passage des électrons d'un milieu à l'autre, les points de vue de la Mécanique ondulatoire. La théorie explique convenablement la forme de la caractéristique d'un cristal détecteur aux basses tensions et la disparition de la rectification aux températures élevées. L'ordre de grandeur admis pour l'intervalle qui sépare la substance considérée de l'électrode métallique est 10^{-7} cm. ; les calculs montrent cependant que si les deux milieux sont séparés par un isolant de grande constante diélectrique, le travail nécessaire à l'extraction des électrons devient plus faible et l'intervalle peut atteindre une valeur de l'ordre de 10^{-5} cm. sans que le courant électrique qui le traverse cesse d'être sensible.

⁽¹⁾ Par exemple ceux de Millikan (MILLIKAN et EYRING, *Phys. Review.*, **27**, 1926, p. 51 ; MILLIKAN et LAWRISTEN, *Proc. Nat. ac. Sc.*, **14**, 1928, p. 45.

⁽²⁾ FRENKEL et JOFFÉ, *Physik. Zeits. der Sowjetunion*, janvier 1932, p. 60. Des considérations analogues ont été exposées par WILSON, *Proc. Roy. Soc.*, **134**, 1932, p. 277. Réunion internationale de Chimie Physique, octobre 1933. Rapport 2.

II. — Exposé des hypothèses proposées pour interpréter les phénomènes observés avec les substances semi-conductrices.

A. Considérations générales sur la nature des hypothèses proposées. — On peut chercher à utiliser pour les substances semi-conductrices une théorie analogue à la théorie électronique des contacts rectifiants. Il faut cependant tenir compte de ce que, dans la plupart des cas, la conductibilité des sels et oxydes métalliques n'est pas électronique, mais ionique ; les échanges électriques entre le métal et la substance semi-conductrice peuvent être complexes ; le champ électrique peut extraire du milieu cristallin, soit des électrons qui proviennent de la neutralisation des ions négatifs amenés par le courant, soit des ions positifs ou négatifs qui vont se décharger dans la couche de passage.

On va montrer de plus que, dans le cas des substances semi-conductrices utilisées dans ce travail, les discontinuités du potentiel ne sont pas localisées entièrement dans un intervalle étroit séparant l'électrode métallique et la substance utilisée.

Dans cette hypothèse, en effet, la production du champ électrique entre les deux milieux nécessite l'apparition, sur les surfaces en regard, d'électricités de noms contraires ; si d est la largeur de l'intervalle, la capacité du contact est, par centimètre carré d'électrode :

$$C_{\text{farads}} = \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} \frac{1}{4\pi d \text{ cm.}}$$

Pour $d = 10^{-5}$ cm., C est voisin de 10^{-8} farads et, pour $d = 10^{-7}$ cm., de 10^{-6} farads. Or, l'expérience indique des valeurs beaucoup plus faibles (chapitre III).

On peut remarquer aussi que, si la variation rapide du potentiel au contact d'une électrode était localisée dans un intervalle inférieur à 10^{-5} cm., le champ électrique dans cet

intervalle serait considérable; pour une discontinuité du potentiel de 1.000 volts, il serait supérieur à $10^8 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$. Or, l'étude de l'extraction des électrons d'un métal, sous l'influence d'un champ électrique élevé a montré que des courants très supérieurs à ceux observés dans mes expériences sont obtenus pour des champs électriques voisins de $10^6 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$; par exemple, Gossling ⁽¹⁾ évalue dans une de ses expériences la densité du courant à 10^6 ampères par centimètre carré de surface, le champ électrique étant compris entre $5 \cdot 10^5$ et $5 \cdot 10^6 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$. De même, l'extraction d'un courant appréciable d'ions positifs, d'ions négatifs ou d'électrons d'une substance cristallisée ne nécessite qu'un champ électrique de l'ordre de $10^7 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$ ⁽²⁾.

Enfin, pour un champ électrique de $10^8 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$, l'attraction de l'électrode métallique par la substance semi-conductrice serait considérable (environ $4 \cdot 10^3$ kg. par centimètre carré). Or, on a vu (chapitre II) qu'en augmentant de 1 kg. par centimètre carré la pression exercée extérieurement sur l'électrode, on modifie d'une manière sensible les résistances de contact, ce qui prouve que l'attraction exercée par la substance semi-conductrice n'est pas d'un ordre de grandeur très supérieur.

Toutes les difficultés qu'on vient de signaler disparaissent si on admet qu'une faible partie seulement de la discontinuité du potentiel est localisée entre les deux substances; la variation rapide du potentiel se prolonge à l'intérieur de la substance semi-conductrice dans une couche mince qui avoisine l'électrode. La figure 13 indique alors l'allure de la courbe qui représente la variation du champ électrique E au voisinage du contact, le long d'une droite Ox normale à la

⁽¹⁾ GOSSLING, *Phil. mag.*, 1, 1926, p. 609.

⁽²⁾ MAX MORAND, *Annales de Physique*, 7, 1927, p. 103.

surface de séparation, l'électrode métallique étant la cathode. Dans la couche de passage NS, le champ électrique a une valeur élevée E_0 (qu'on admet être constante pour simplifier); de part et d'autre, il tombe à une valeur négligeable; la variation du potentiel dans la région du contact est mesurée par l'aire ABCD. En chaque point où la densité électrique en volume a la valeur ρ , on peut écrire $K \frac{dE}{dx} = 4\pi\rho$, K désignant la constante diélectrique du milieu. Sur la surface métallique, la densité électrique superficielle est $\sigma = \frac{KE_0}{4\pi}$; cette quantité d'électricité est localisée dans une couche très

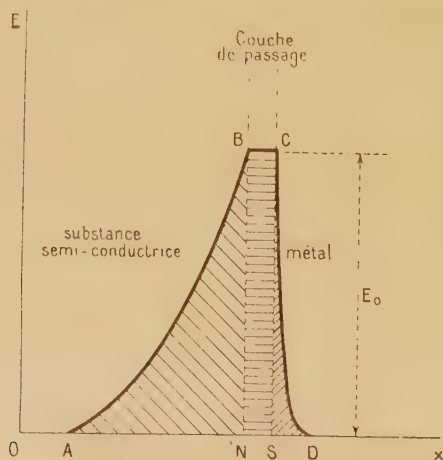


Fig. 13.

étroite SD et l'aire CSD peut être négligée; on sait en effet qu'une surface métallique chargée d'électricité n'introduit pas de discontinuité du potentiel.

La concentration des centres électriques mobile est beaucoup plus faible dans une substance peu conductrice que dans un métal. On va montrer qu'il en résulte vraisemblablement que la variation du champ électrique dans cette

substance s'étend jusqu'à une distance NA très supérieure à l'épaisseur de la couche de passage ; dans ces conditions, la variation du potentiel représentée par l'aire ABN est prépondérante ; la discontinuité du potentiel est beaucoup plus importante et la capacité du contact beaucoup plus faible que si le corps était bon conducteur.

Prenons le cas, par exemple, où la conductibilité dans la substance est due uniquement à des centres électriques libres chargés négativement (ions négatifs ou électrons) ; soit n_0 leur concentration à l'état normal. Lorsqu'un courant électrique dirigé vers le métal traverse le contact, il y a appauvrissement en centres négatifs dans la substance semi-conductrice, qui prend ainsi une charge spatiale positive. Si tous les centres électriques ont disparu dans la couche NA, la densité électrique en volume est $\rho = n_0 \epsilon$ (ϵ = charge de chacun des centres mobiles) et l'équation de Poisson donne en chaque point $\frac{KdE}{dx} = 4\pi n_0 \epsilon$; l'épaisseur de la couche EA est alors $\frac{KE_0}{4\pi n_0 \epsilon}$ et la variation du potentiel y est :

$$\mathcal{V} = E_0 \times \frac{EA}{2} = \frac{KE_0^2}{8\pi n_0 \epsilon}.$$

Prenons par exemple :

$$E_0 = 10^4 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}} = \frac{100}{3} \text{ u. E. S. } d = 10^{-6} \text{ cm.}$$

$$\epsilon = \text{charge d'un électron} = 4,78 \cdot 10^{-10} \text{ u. E. S. } n_0 = 10^{15} \text{ (1).}$$

(1) Dans les métaux, la résistivité est de l'ordre de 10^{-5} ohms-cm. et on admet que la concentration des électrons libres est voisine de 10^{22} . Pour les substances utilisées dans mes expériences, les résistivités étaient comprises entre 10^5 et 10^{10} ohms-cm. ; si le libre parcours moyen des charges mobiles était le même que celui des électrons dans un métal, n_0 serait compris entre 10^7 et 10^{12} ; mais les ions sont moins mobiles que des électrons et ces valeurs sont trop faibles. Vogt (*Ann. der. Phys.*, 7, 183. 1930), en utilisant l'effet Hall, a déterminé la concentration des électrons libres dans l'oxyde cuivreux qui est un corps de faible

$K = 10$ (1). La variation du potentiel dans la couche de passage est :

$$v = E_0 \cdot d = 10^{-2} \text{ volts.}$$

A l'intérieur de la substance semi-conductrice cette variation est : $\mathcal{V} = \frac{KE_0^2}{8\pi n_0 \varepsilon} = \frac{10 \cdot 10^4}{9.8\pi \cdot 10^{15} \cdot 4.78 \cdot 10^{-10}} \text{ u. E. S.} = 28 \cdot 10^{-2} \text{ volts.}$

Pour $E_0 = 10^6 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$, on aurait :

$$v = 1 \text{ volt.} \quad \mathcal{V} = 2800 \text{ volts.}$$

En réalité $n_0 \varepsilon$ est la valeur maxima que peut avoir la densité électrique en volume ; la variation du potentiel dans la substance semi-conductrice est donc plus importante et s'étend plus profondément que ne l'indique cette théorie sommaire.

B. — Essai d'application pour le calcul des discontinuités du potentiel, des hypothèses classiques relatives à la mobilité et à la diffusion des ions. — Pour déterminer les valeurs des discontinuités du potentiel, il est nécessaire de préciser la loi de variation du champ électrique E à l'intérieur de la substance semi-conductrice. Les calculs vont d'abord être effectués en prenant des hypothèses simples, analogues à celles qu'on utilise pour expliquer les phénomènes électriques dans les gaz.

Supposons que la substance semi-conductrice contienne des centres chargés (ions ou électrons) libres, qui possèdent une mobilité et un coefficient de diffusion bien déterminés

résistivité à conductibilité électronique ; il a trouvé, pour la température ordinaire, des valeurs voisines de 10^{13} . Pour le quartz, qui a une résistivité très élevée (voisine de 10^{14} ohms-cm.), JOFFÉ (*loc. cit.*) admet que la concentration des ions libres est voisine de $2 \cdot 10^9$.

(1) Les valeurs des constantes diélectriques indiquées par le Recueil de constantes de la Société de Physique varient entre 3,33 (bromure d'arsenic) et 42 (chlorure de plomb).

(en particulier indépendants de la concentration de ces centres chargés). Quand la tension est établie, il se produit, au voisinage de chacune des électrodes, un apport de centres chargés d'un certain signe et un appauvrissement de centres chargés de signe contraire, jusqu'au moment où le champ électrique sur l'électrode a une valeur E_0 suffisante pour que les charges électriques qui franchissent la surface du contact transportent un courant électrique égal à celui qui traverse la substance semi-conductrice.

Le courant électrique en chaque point résulte de la superposition de deux phénomènes : entraînement des centres mobiles par le champ électrique, diffusion de ces centres mobiles vers les régions où leur concentration est plus faible. Ces deux effets ne s'équilibrent pas rigoureusement, puisqu'un courant permanent traverse la surface du contact. Mais le courant permanent est très faible par rapport à celui qui résulterait de l'entraînement des centres chargés si la diffusion n'intervenait pas ; le champ électrique et la charge spatiale sont, en effet, beaucoup plus élevés au contact de l'électrode que dans le reste de la substance. On peut dire alors que les centres mobiles sont en équilibre statistique dans un domaine où le potentiel est variable ; la relation de Boltzmann est applicable.

Premier cas. — Supposons d'abord que le courant électrique soit transporté par des centres électriques des deux signes (ions positifs et ions négatifs ou électrons). Soient ε et ε' les valeurs absolues des charges des centres mobiles négatifs et positifs, n et n' leurs concentrations en un point au voisinage de l'électrode où le potentiel est V . Prenons égal à zéro le potentiel électrique en un point suffisamment éloigné de l'électrode pour que les concentrations des centres chargés y aient leurs valeurs normales n_0 et n'_0 .

La relation de Boltzmann donne :

$$n = n_0 e^{\frac{V\varepsilon}{kT}} \quad n' = n'_0 e^{-\frac{V\varepsilon'}{kT}} \quad (k = \text{constante de Boltzmann}).$$

Admettons qu'avant l'établissement de la tension, les concentrations n et n' avaient dans la région du contact les valeurs n_0 et n'_0 .

L'équation de Poisson s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{Kd^2V}{dx^2} &= 4\pi\epsilon(n - n_0) - 4\pi\epsilon'(n' - n'_0) \\ &= 4\pi\epsilon n_0 e^{\frac{V\epsilon}{kT}} - 4\pi\epsilon' n'_0 e^{-\frac{V\epsilon'}{kT}} - 4\pi(\epsilon n_0 - \epsilon' n'_0). \end{aligned}$$

L'intégration donne, avec la condition $\frac{dV}{dx} = 0$ pour $V = 0$.

$$\begin{aligned} \frac{K}{8\pi n_0 \epsilon} \left(\frac{dV}{dx} \right)^2 \\ = \frac{kT}{\epsilon} \left(e^{\frac{V\epsilon}{kT}} - 1 \right) + \frac{kT}{\epsilon} \frac{n'_0}{n_0} \left(e^{-\frac{V\epsilon'}{kT}} - 1 \right) - \left(1 - \frac{\epsilon' n'_0}{\epsilon n_0} \right) V. \end{aligned}$$

Si on donne à $\frac{dV}{dx}$ la valeur E_0 du champ électrique sur l'électrode métallique, le potentiel V représente la discontinuité $\mathcal{V}$ qu'on veut calculer.

$$\begin{aligned} (1) \quad \frac{K}{8\pi n_0 \epsilon} E_0^2 \\ = \frac{kT}{\epsilon} \left(e^{\frac{\mathcal{V}\epsilon}{kT}} - 1 \right) + \frac{kT}{\epsilon} \frac{n'_0}{n_0} \left(e^{-\frac{\mathcal{V}\epsilon'}{kT}} - 1 \right) - \left(1 - \frac{\epsilon' n'_0}{\epsilon n_0} \right) \mathcal{V}. \end{aligned}$$

Dès que $\mathcal{V}$ atteint quelques dixièmes de volt, le calcul montre que le deuxième membre de la relation (1) peut se con-

fondre avec $\frac{kT}{\epsilon} e^{\frac{\mathcal{V}\epsilon}{kT}}$ si $\mathcal{V}$ est positif et avec $\frac{kT}{\epsilon} \frac{n'_0}{n_0} e^{-\frac{\mathcal{V}\epsilon'}{kT}}$ si $\mathcal{V}$ est négatif.

On obtient alors :

$$\text{à l'anode (2)} \quad \frac{\mathcal{V}_\epsilon}{kT} = \text{Log} \frac{KE_0^2}{8\pi n_0 kT};$$

$$\text{à la cathode (3)} \quad \frac{\mathcal{V}_{\epsilon'}}{kT} = \text{Log} \frac{KE_0^2}{8\pi n'_0 kT}.$$

Deuxième cas. — Supposons maintenant que seuls les centres chargés d'un signe déterminé, par exemple les centres négatifs, soient mobiles ($\epsilon' n'_0 = 0$). L'équation (1) s'écrit dans ce cas :

$$(4) \quad \frac{K}{8\pi n_0 \epsilon} E_0^2 = \frac{kT}{\epsilon} \left(e^{\frac{\mathcal{V}_\epsilon}{kT}} - 1 - \frac{\mathcal{V}_\epsilon}{kT} \right).$$

Pour les valeurs de V supérieures à quelques dixièmes de volts, cette nouvelle relation devient :

$$\text{à l'anode (5)} \quad \frac{\mathcal{V}_\epsilon}{kT} = \text{Log} \frac{KE_0^2}{8\pi n_0 k_0 T};$$

$$\text{à la cathode (6)} \quad \mathcal{V} = \frac{KE_0^2}{8\pi n_0 \epsilon}.$$

Objections aux hypothèses classiques utilisées dans les calculs précédents. — Les calculs précédents ne peuvent rendre compte des faits expérimentaux pour les substances semi-conductrices. Les formules 2, 3, 5 donnent en effet pour les discontinuités du potentiel des valeurs très faibles.

Par exemple, pour $K = 10$, $n_0 = 10^{10}$,

$$E_0 = 10^6 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}} = \frac{10^4}{3} \text{ u. E. S.}, \quad T = 300,$$

$$\epsilon = 4,78 \cdot 10^{-10} \text{ u. E. S. (charge d'un électron),}$$

$$k = 13,7 \cdot 10^{-17},$$

la formule (5) donne : $\mathcal{V} = 0,59$ volt.

Même en prenant n_0 très faible (10^4) et E_0 très grand ($10^8 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$) la valeur obtenue pour $\mathcal{V}$ (1 volt 18) reste très petite; or, nous savons qu'on peut obtenir des discontinuités de potentiel de plusieurs milliers de volts.

La formule (6), valable pour une des électrodes lorsque des charges d'un signe déterminé sont seules mobiles dans la substance semi-conductrice, est identique à celle obtenue

(p. 45) en utilisant une hypothèse sommaire ; cette formule permet d'expliquer la production de discontinuités du potentiel importantes (pour $K = 10$, $E_0 = 10^8 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$, $n_0 = 10^{15}$, on obtient $\varphi = 2800$ volts) ; la difficulté n'en subsiste pas moins puisqu'on observe souvent des discontinuités élevées aux deux électrodes.

On va montrer que les hypothèses classiques utilisées ne sont certainement pas valables, du moins dès que les discontinuités atteignent une valeur d'une fraction de volt.

Prenons par exemple le cas où les charges négatives sont seules mobiles. A la cathode, la formule utilisée

$n = n_0 e^{\frac{V\varepsilon}{kT}}$ donne pour n une valeur très faible dès que V devient appréciable ; ainsi pour $V = 1$ volt $= \frac{1}{300}$ u. E. S., $\varepsilon = 4,78 \cdot 10^{10}$ u. E. S., on obtient :

$$\frac{V\varepsilon}{kT} = 38 \text{ et } \frac{n_0}{n} = 3 \cdot 10^{16} \text{ environ.}$$

A l'anode, au contraire, la formule $n = n_0 e^{\frac{V\varepsilon}{kT}}$ conduit à des valeurs très élevées de n ; pour $V = 1$ volt, $\frac{n}{n_0}$ vaut $3 \cdot 10^{16}$; si on prend $n_0 = 10^{10}$, on a $n = 3 \cdot 10^{26}$.

Or, le nombre d'ions par centimètre cube dans un réseau cristallin est de l'ordre de grandeur de 10^{22} ; on a donc admis implicitement, dans les calculs des pages précédentes, que le nombre des centres chargés libres peut être très supérieur à celui des ions du réseau ; ce résultat est absolument inadmissible si les charges libres sont des ions, car la distance des ions dans un cristal n'est pas très supérieure aux dimensions atomiques ; même lorsque les centres mobiles sont des électrons, il est probable qu'une valeur élevée de n n'est pas compatible avec l'équilibre du réseau cristallin.

C. Hypothèses proposées. — En somme, la difficulté provient de ce qu'il est difficile de préciser comment se trouve

répartie en profondeur la charge spatiale dans la substance semi-conductrice au voisinage d'une électrode. Il faudrait connaître exactement le mécanisme de la dissociation et du transport des centres mobiles. Dans l'état actuel de la question, on ne peut donner que des indications imprécises, ce qui n'est pas étonnant si on considère les difficultés qu'on a rencontrées dans l'étude théorique de la conductibilité métallique.

Résumons les opinions, en général admises pour la conductibilité des cristaux, en prenant le cas d'une substance à conductibilité ionique. Les ions du réseau sont retenus à leur place par les forces qu'exercent les ions voisins et ils ne peuvent se mouvoir sous l'influence d'un champ électrique. Ils ne sont cependant pas immobiles; ils possèdent un mouvement d'agitation thermique autour de leur position d'équilibre. Certains ions à énergie particulièrement élevée arrivent à vaincre les forces qui les retiennent et passent dans les cellules voisines; ce phénomène est facilité par une élévation de température qui accroît l'énergie d'agitation des ions ou par la présence d'impuretés qui diminue la stabilité du réseau. Les ions ainsi libérés ont un mouvement désordonné jusqu'à ce que, parvenant en une région où une place est libre dans le réseau, ils retrouvent une position d'équilibre. Le passage d'un courant électrique dans la substance résulte du mouvement d'entraînement de ces ions « libres » par le champ électrique qu'on établit, mouvement qui se superpose à leur agitation désordonnée.

Considérons ce qui va se passer au voisinage d'une électrode, la cathode par exemple, quand la tension électrique est établie. Les ions négatifs libres sont entraînés; des ions positifs sont amenés par le courant. Les premiers ions positifs introduits se placent aisément dans les régions où la stabilité du réseau est faible (en particulier, pour les substances utilisées dans ce travail, dans les parties superficielles des petits grains assemblés par compression); mais bientôt,

toutes ces régions sont surchargées d'ions et il devient difficile d'en introduire de nouveaux ; il se produit ainsi une espèce de saturation du réseau cristallin en ions négatifs.

On fera donc l'hypothèse suivante qui ne peut évidemment représenter qu'une approximation : au voisinage de la cathode, tous les ions positifs libres (n_0 par centimètre cube) ont disparu ; la concentration des ions négatifs libres introduits en surnombre a une valeur constante n_1 , d'autant plus faible que le réseau cristallin est moins dissocié.

Supposons par exemple que les ions positifs et négatifs ont, en valeur absolue, la même charge ϵ . La densité électrique en volume est :

$$\rho = -\epsilon(n_0 + n_1) = -\epsilon N \text{ (en posant } N = n_0 + n_1).$$

Si E_0 désigne la valeur du champ électrique en contact de l'électrode, l'équation de Poisson $\frac{KdE}{dx} = 4\pi\epsilon N$ montre que la variation rapide du potentiel s'étend sur une profondeur $d = \frac{KE_0}{4\pi\epsilon N}$; la discontinuité du potentiel est alors :

$$\mathcal{V} = \frac{KE_0^2}{8\pi\epsilon N} = \frac{KE_0^2}{8\pi\epsilon}.$$

Tous les résultats indiqués sont évidemment valables au voisinage de l'anode, en permutant les rôles des ions positifs et négatifs.

N	$E_0 \left(\frac{\text{volts}}{\text{cm.}} \right)$	$d \text{ (cm.)}$	$\mathcal{V} \text{ (Volts)}$
10^{12}	10^4	54.10^{-3}	270
	10^6	54.10^{-1}	27.10^5
	10^8	54.10^{-5}	2,7
10^{14}	10^4	54.10^{-3}	27.10^3
	10^6	54.10^{-7}	27.10^{-2}
	10^8	54.10^{-5}	270
10^{16}	10^4	54.10^{-9}	27.10^{-3}
	10^6	54.10^{-7}	2,7

Le tableau ci-contre donne les valeurs de d et $\mathcal{V}$ pour diverses valeurs de N et E_0 . On a pris pour les calculs $K = 10$ (note 2, p. 46).

On a montré (page 43) que, vraisemblablement, E_0 ne dépasse jamais une valeur de $10^6 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$; pour que la théorie proposée explique la formation de discontinuités du potentiel élevées, il faut admettre que le nombre N reste, pour les substances utilisées, inférieur à 10^{16} ; ce résultat est d'ailleurs parfaitement vraisemblable (note 1, p. 45).

Le tableau montre que, aux tensions élevées, les discontinuités du potentiel sont d'autant plus importantes que N est plus faible, c'est-à-dire que la substance est plus résistante; cette conclusion est vérifiée par l'expérience (p. 16).

D. — Interprétation des mesures des capacités au contact.

— Reprenons la formule $\mathcal{V} = \frac{KE_0^2}{8\pi eN}$ qui donne la valeur de la discontinuité du potentiel.

D'autre part, la charge accumulée au voisinage de l'électrode est, par centimètre carré :

$$Q = \varepsilon Nd = \frac{KE_0}{4\pi}.$$

La capacité, par centimètre carré d'électrode est alors :

$$C = \frac{dQ}{d\mathcal{V}} = \frac{\varepsilon N}{E_0} = \frac{K}{4\pi d}.$$

Cette formule montre que la capacité du contact n'est pas bien déterminée; elle dépend de la valeur de E_0 . Les mesures indiquées au chapitre III ont été faites à très basse tension; E_0 représente dans ces conditions la valeur du champ électrique sur l'électrode lorsqu'aucun courant ne traverse la surface du contact; d est l'épaisseur de la substance dans laquelle se produit alors la chute de potentiel au contact. On a trouvé (p. 38) que les valeurs expérimentales de C sont

d'autant plus faibles que la résistivité de la substance est plus élevée; l'ordre de grandeur des résultats varie entre 10^{-10} et 10^{-9} farads par centimètre carré⁽¹⁾; les valeurs de d qu'on en déduit sont de l'ordre de grandeur de 10^{-2} ou 10^{-3} cm. (en prenant $K = 10$). Les considérations théoriques proposées dans ce chapitre admettent que les discontinuités du potentiel s'étendent d'autant plus profondément dans la substance que la résistivité est plus élevée; les mesures des capacités au contact nous donnent une vérification expérimentale de ce point, du moins dans le cas des faibles tensions.

La théorie proposée conduit à admettre que, pour les sels très résistants, la variation du potentiel peut s'étendre profondément dans la substance (pour $N = 10^{12}$ et $E_0 = 10^6 \frac{\text{volts}}{\text{cm}}$, on obtient $d = 5$ cm. 4). C'est là un résultat observé par Joffé dans le cas du quartz⁽²⁾; bien qu'alors la capacité soit très faible, la résistance du cristal est si élevée que les discontinuités du potentiel mettent plusieurs minutes à s'établir. Pour la calcite qui est aussi très résistante, les discontinuités du potentiel restent localisées contre les électrodes; mais, pour cette substance, Joffé attribue la grande valeur de la résistivité, non à la rareté des ions libres, mais à leur faible mobilité.

(1) Il est intéressant d'indiquer les valeurs obtenues pour la capacité du contact cuivre-oxyde cuivreux. Par la méthode du pont de Wheatstone, Dowling et Place (d'après Grondhal. *Reviews of modern Physics*, avril 1933, p. 150) indiquent une valeur de $0,6 \cdot 10^{-8}$ farads par centimètre carré, indépendante de la tension jusqu'à 10 volts et de la fréquence jusqu'à 10^6 .

D'après Schottky et Deutschmann (*Phys. Zeits.*, 30, 1929, p. 839), au contraire, la capacité varie rapidement avec la tension; dans le cas d'une très faible tension, elle est égale à $3 \cdot 10^{-7}$ farads pour une surface de 11 cm^2 .

L'oxyde cuivreux est une substance à conductibilité électronique; sa résistivité (de l'ordre de 10^2 ohms-cm) est beaucoup plus faible que celle des substances semi-conductrices utilisées dans ce travail.

(2) JOFFÉ, *loc. cit.*

E. Variation des discontinuités du potentiel avec l'intensité du courant. — Il faudrait pouvoir déterminer la forme de la relation $i = \varphi(\mathcal{V})$ qui lie la discontinuité du potentiel sur une électrode et l'intensité du courant. La théorie exposée ne peut donner ce résultat que si on connaît la variation $i = f(E_0)$ de l'intensité du courant avec le champ électrique E_0 sur l'électrode métallique. Le passage d'un courant continu à travers la surface de séparation résulte de l'extraction par le champ électrique E_0 de centres chargés des deux milieux ; des théories qui cherchent à étudier quantitativement ces phénomènes ont été déjà proposées ⁽¹⁾ ; mais elles ne sont valables (comme leurs auteurs le font eux-mêmes remarquer) que dans le cas d'une émission « pure », c'est-à-dire pour laquelle des phénomènes secondaires (bombardement de la surface par des ions ou des électrons issus du milieu extérieur, émission photoélectrique) ne peuvent intervenir. Aussi ne cherchera-t-on ici qu'à obtenir une explication qualitative des faits observés.

L'expérience montre que, dans tous les cas, les courants de corpuscules électrisés extraits d'une substance par un champ électrique (émission électronique des métaux à basse température, émission d'ions ou d'électrons par les sels cristallisés) restent d'abord négligeables tant que le champ électrique appliqué E_0 n'a pas atteint une valeur suffisante, puis augmentent très vite avec ce champ électrique. Nous avons d'autre part été conduits à admettre que la discontinuité du potentiel $\mathcal{V}$ est proportionnelle à E_0^2 . Pour les valeurs suffisantes de E_0 , i croît plus vite que E_0^2 , donc que $\mathcal{V}$. Donc, pour les valeurs élevées de $\mathcal{V}$, positives ou négatives, la courbe qui

⁽¹⁾ a) Extraction des électrons d'un métal : SCHOTTKY, *Zeits. f. Physik*, **14**, 1923, p. 63 ; FOWLER et NORDHEIM, *Proc. Roy. Soc.*, **119**, 1928, p. 173 ; HOUSTON, *Physical Review*, **23**, 1929, p. 774.

b) Extraction d'un milieu cristallin : MAX MORAND, *Annales de Physique*, **7**, 1927, p. 103.

représente la variation $i = \varphi(\mathcal{V})$ tourne sa concavité du côté de l'axe sur lequel on porte la valeur de i ; cette courbe présente donc un point d'inflexion au voisinage de l'origine. Sur la figure 14, la longueur $OA = \mathcal{V}_0$ représente la discontinuité du potentiel au contact lorsqu'aucun courant ne traverse la surface de séparation. On mesure en réalité la différence entre la variation réelle du potentiel dans la

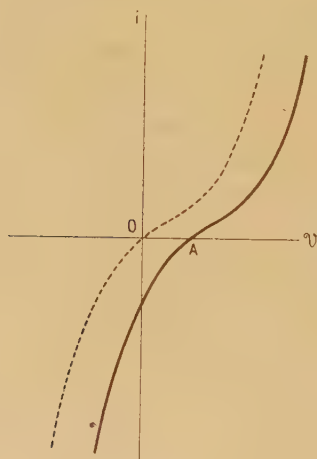


Fig. 14.

région du contact et $\mathcal{V}_0$. La courbe déterminée expérimentalement (en pointillés sur la figure) s'obtient donc en déplaçant la courbe précédente de la longueur AO parallèlement à l'axe OV .

F. Variations avec le temps des résistances de contact. — Dans les raisonnements théoriques qu'on vient de faire pour expliquer l'existence des discontinuités du potentiel et leurs variations avec la tension utilisée, on a admis que la dissociation du réseau cristallin n'est pas modifiée lorsque la substance est parcourue par un courant électrique; seule varie

la concentration des centres chargés libres. Au contraire, lorsqu'on cherche à expliquer la répartition du potentiel entre deux électrodes métalliques plongées dans un gaz ionisé, on écrit qu'il y a, en chaque point, équilibre entre le nombre d'ions fournis par la cause ionisante et le nombre de ceux qui disparaissent par recombinaison ou sous l'influence du champ électrique.

La différence entre ces deux points de vue est justifiée par les considérations suivantes : Dans un gaz, quand la cause ionisante se modifie, le nouvel état d'équilibre entre ions et molécules apparaît très rapidement. Au contraire, dans un milieu cristallisé, l'expérience montre que la réalisation de l'équilibre entre ions libres et ions fixés dans le réseau est très lente ; si une cause quelconque, un échauffement (p. 10) par exemple, accroît la concentration des ions libres, la disparition de ces ions en excès ne se fait que lentement quand la cause a cessé d'agir.

Dans le temps très court nécessaire à l'apparition des discontinuités du potentiel sur les électrodes, on peut donc admettre que la dissociation du réseau cristallin ne se modifie pas. Mais l'équilibre entre les ions qui se libèrent du réseau et ceux qui y retrouvent une position stable n'est plus réalisé ; il en résulte une variation progressive de la dissociation au voisinage des électrodes ; par suite, les résistances de contact se modifient.

Supposons qu'on augmente le champ électrique E_0 au contact d'une électrode, par exemple la cathode. La variation du potentiel atteint alors une couche plus profonde (p. 52) ; en chaque point de cette couche, on a : $K \frac{dE}{dx} = 4\pi e (n_0 + n_1)$; n_0 représente la concentration des ions positifs disparus et n_1 la concentration des centres négatifs (qu'on supposera être des ions) supplémentaires amenés par le courant électrique ; le terme n_1 est vraisemblablement prépondérant.

L'équilibre entre ions négatifs libres et ions négatifs

appartenant au réseau est détruit; il tend à se rétablir par diminution des ions libérés; la stabilité du réseau s'accroît; la présence d'un excès d'ions négatifs libres y devient plus difficile; n_1 diminuant, la variation du champ électrique avec la profondeur devient plus lente et la discontinuité du potentiel plus importante. Ainsi s'explique l'accroissement des résistances de contact avec le temps aux tensions élevées.

Le même raisonnement montre que, si le champ électrique E_0 diminue, la discontinuité du potentiel ayant atteint au préalable sa valeur limite, la nouvelle discontinuité diminuera au cours du temps.

Pour appliquer ces considérations au cas des faibles tensions, il faut remarquer qu'avant l'établissement de cette tension, il existe déjà une discontinuité du potentiel de contact entre l'électrode métallique et la substance semi-conductrice; cette discontinuité du potentiel, qui doit s'étendre à l'intérieur de la substance semi-conductrice, est probablement plus grande que dans le cas des électrolytes liquides. Suivant le sens de la faible tension appliquée à la substance, le champ E_0 augmente ou diminue, la résistance de contact augmente au cours du temps dans le premier cas et diminue dans le deuxième cas; pour expliquer les faits expérimentaux (accroissement des résistances de contact à l'anode, diminution à la cathode), il faut admettre que, pour toutes les substances étudiées, le potentiel du métal est supérieur à celui de la substance lorsqu'aucun courant ne traverse la surface du contact.

Tous ces raisonnements cessent d'être valables lorsque le champ électrique devient assez élevé pour qu'un centre mobile acquière, entre deux chocs successifs, une vitesse suffisante pour libérer l'ion qu'il rencontre ou pour en chasser un électron. On explique ainsi la production d'une décharge disruptive avec suppression de la discontinuité du potentiel (chapitre II, p. 29). Montrons que cette éventualité n'est pas improbable; si la libération d'un centre chargé

nécessite une énergie de 0,1 volt et si le libre parcours moyen des ions est 10^{-7} cm. (quelques distances atomiques), il suffit d'un champ électrique de $10^6 \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$ pour la réaliser. Il peut arriver aussi que l'extraction d'un centre chargé par le choc d'un ion ne soit qu'exceptionnelle ; il y a alors diminution progressive des résistances de contact (pp. 29, 30).

G. Influence de la résistivité de la substance et de diverses conditions physiques sur les résistances de contact. — Toutes les causes qui, pour une intensité de courant déterminée, font varier le champ électrique E_0 nécessaire aux échanges électriques entre la substance semi-conductrice et l'électrode métallique, ou la charge spatiale ρ que peut acquérir le réseau cristallin, modifieront la discontinuité du potentiel

$$\varphi = \frac{KE_0^2}{8\pi\rho} \text{ et, par suite, la résistance du contact.}$$

Quand la résistivité de la substance s'accroît, c'est que la concentration des centres mobiles devient plus faible ; il faut donc un champ E_0 supérieur pour extraire le même courant de la substance. D'autre part, nous avons admis que, la valeur ρ est alors plus faible. Pour ces deux raisons, il y a accroissement de la résistance du contact.

L'échauffement de la substance au voisinage de l'électrode fait diminuer la résistance du contact puisque, en augmentant la vitesse d'agitation des centres chargés dans la substance, il facilite leur extraction et fait diminuer la quantité E_0 .

De même, l'éclairement de la surface de l'électrode facilite le départ des centres chargés (effet photoélectrique).

H. Modifications de la résistance ohmique d'une substance semi-conductrice avec la tension utilisée et sous l'influence du passage du courant. — On sait (chapitre premier, p. 11) que, dans certains cas, la résistance ohmique d'une substance

semi-conductrice diminue quand la tension s'élève, s'accroît quand le courant passe, diminue par suite d'une inversion. Or, ces variations sont tout à fait semblables à celle de la résistance totale des substances dont la résistance ohmique reste définie. Aussi, on explique immédiatement les faits observés en admettant qu'il existe, entre les divers grains de la substance imparfaitement soudés, des résistances de contact analogues à celles qui se produisent sur les électrodes métalliques ; la résistance à la surface de séparation de deux grains est composée d'une résistance de contact cathodique à la surface de sortie du courant d'un des grains et d'une résistance de contact anodique sur l'autre grain.

Comme la chute de potentiel au contact de deux grains est beaucoup plus faible que la discontinuité sur une électrode, la variation de la résistance ohmique sous l'influence du passage du courant est moins rapide que celle des résistances de contact et la variation avec la tension ne se produit que pour des valeurs plus élevées de cette tension. L'hypothèse proposée explique pourquoi les anomalies de résistance ohmique sont très importantes avec l'oxyde de zinc, substance pour laquelle la soudure des grains est très imparfaite.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DU RAYONNEMENT DES CELLULES SEMI-CONDUCTRICES

CHAPITRE PREMIER

Etude du rayonnement par la méthode d'ionisation.

I. — Procédés de mesure.

La figure 15 représente la *cellule semi-conductrice* placée devant la chambre d'ionisation. La profondeur de la chambre (distance du plateau collecteur à la grille G) est 1 cm. ; cette valeur est suffisante pour que le rayonnement soit presque complètement absorbé. Le plateau collecteur étant au sol, la grille G est portée à un potentiel positif ou négatif de 88 volts. La grille G' est fixée sur le cylindre d'ébonite (section intérieure : 2 cm²) dans lequel est comprimée la substance semi-conductrice. La cellule repose sur un support qu'on peut déplacer devant la chambre d'ionisation ; l'index I permet de lire le déplacement sur une règle métallique graduée ; on peut ainsi étudier l'absorption du rayonnement par l'air.

Pour la compression de la substance, une plaque en laiton est visée sur l'extrémité du moule d'ébonite ; elle est en général légèrement déformée par la pression, de sorte que la substance semi-conductrice déborde un peu en avant du cylindre.

Pour réaliser les cellules à l'oxyde de zinc, on rencontre une difficulté, les grains de cette substance ne se soudant pas entre eux ; on peut dans le cas délayer la poudre avec un peu d'eau distillée, disposer dans le moule d'ébonite la pâte obtenue et faire longuement sécher.

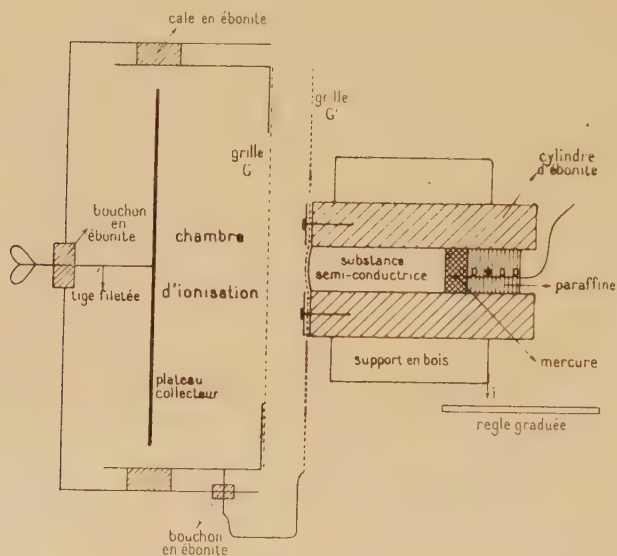


Fig. 15.

Sur la figure 16 est représenté l'ensemble du montage qui permet la détermination de la tension utilisée, des discontinuités du potentiel, de l'intensité du courant, de l'intensité du rayonnement et de son coefficient d'absorption par l'air.

L'aiguille de l'électromètre est à un potentiel positif ou négatif de 88 volts ; une des paires de plateaux est au sol ; l'autre est reliée au plateau collecteur de la chambre d'ionisation et peut être mis en communication avec le sol par l'interruption I manœuvré à l'aide d'un électro-aimant. Une protection électrostatique convenable est réalisée. La rotation

de l'aiguille de l'électromètre se mesure en observant à travers un viseur l'image d'une règle graduée que donne un miroir plan solidaire de cette aiguille ; un déplacement de 1 cm. par seconde de la graduation devant le fil du réticule correspond à un courant d'ionisation voisin de 10^{-12} ampères.

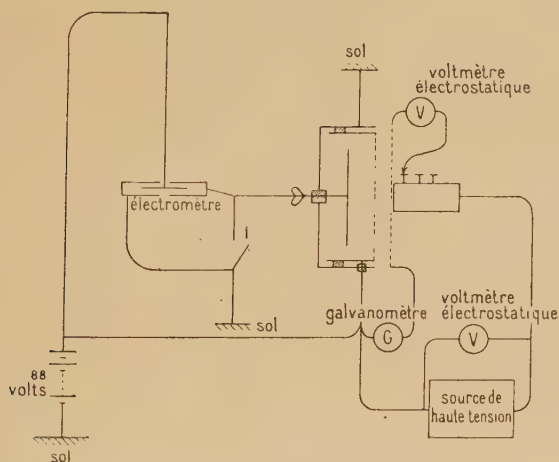


Fig. 16.

II. — Constitution du rayonnement. Variations de l'intensité du rayonnement avec la tension et diverses conditions physiques.

A. Constitution du rayonnement. — Lorsqu'on désire mesurer l'intensité totale du rayonnement émis, la cellule est placée directement devant la chambre d'ionisation, les deux grilles G et G' (fig. 15) étant confondues en une seule.

L'intensité du courant mesuré à l'électromètre dépend du sens du champ électrique dans la chambre d'ionisation, ce qui montre que, en plus du rayonnement électromagnétique absorbable, la cellule émet des charges électriques.

Si la grille est anode, le courant mesuré a sa plus grande

valeur lorsque le plateau collecteur est positif, c'est-à-dire que les charges émises sont négatives ; si la grille est cathode, les charges émises sont positives. En l'absence de tout champ extracteur, les charges diffusent vers le plateau collecteur et l'électromètre indique un courant. La figure 17 représente la variation du courant mesuré en fonction du champ extracteur. Il y a réellement émission d'un rayonnement électro-

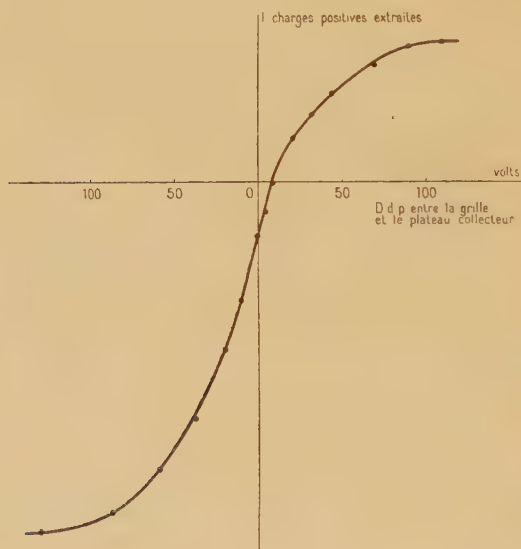


Fig. 17.

Substance : Co^3Na^2 ; tension : 400 volts ; la grille est anode.

magnétique et non pas seulement de charges électriques des deux signes ; en effet, l'ionisation s'observe au delà d'une feuille mince de celluloid ⁽¹⁾ ; de plus, l'étude de ce rayonnement dans un spectrographe à vide a été faite et les résultats en seront exposés dans ce travail (2^e partie, chapitre IV).

Lorsque la cellule fonctionne à haute tension, l'air se

⁽¹⁾ BODIN, *Loc. cit.*, chapitre V.

charge fortement au voisinage de la grille et des corps légers sont attirés ; si on suspend par exemple une feuille mince de papier par un long fil léger à faible distance devant la cellule, elle est entraînée vers la grille au bout de quelques secondes. Une lame isolante se charge si on la place au voisinage d'une cellule en fonctionnement ⁽¹⁾.

B. Influence de la tension utilisée et du sens de cette tension.
Variation de l'intensité du rayonnement avec la discontinuité du potentiel. — La figure 18 (a) montre que l'intensité du

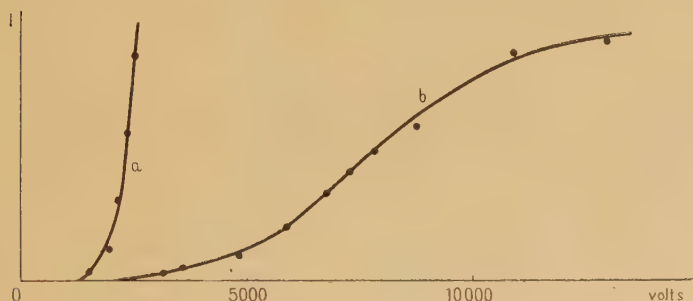


Fig. 18. — Substance : PbCl_2 ; la grille est anode.

rayonnement, caractérisé par l'intensité du courant d'ionisation lorsque les charges émises ne sont pas extraites, varie très rapidement avec la discontinuité du potentiel ; au-dessous d'une certaine valeur de cette discontinuité, aucun rayonnement ne peut être décelé.

Variation de l'intensité du rayonnement avec la tension appliquée à la cellule. Sur la même figure, la courbe b représente la variation de l'intensité du rayonnement en fonction de la tension V entre les électrodes. L'accroissement est moins rapide que sur la courbe (a) parce que la discontinuité du potentiel augmente moins vite que V.

(1) REBOUL, *Journal de Physique*, 7, 1933, p. 73.

Importance des charges électriques émises par la cellule.
 — Sur la figure 19, on a représenté la variation du courant

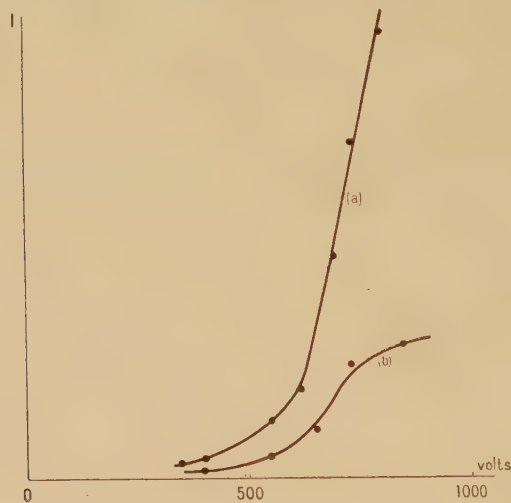


Fig. 19. — Substance : HgO ; la grille est cathode.

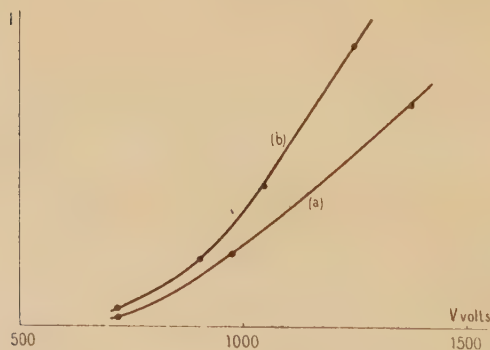


Fig. 20.

Substance : Co^3Na^2 ; a : la grille est anode ; b : la grille est cathode.

reçu par le plateau collecteur en fonction de la tension appliquée, les charges électriques émises par la cellule étant ou

non extraites (courbes *a* et *b*) ; on voit que l'importance de ces charges est d'autant plus grande que la tension est plus élevée.

Influence du sens de la tension. — Pour une *discontinuité du potentiel* déterminée, l'intensité du rayonnement est plus élevée lorsque la grille est cathode (fig. 20) ; on sait aussi que le courant à travers la substance est alors plus intense.

Mais, pour une *tension* donnée, la discontinuité du potentiel sur la grille est plus faible lorsque cette grille est cathode et, presque toujours, le rayonnement est moins intense dans ce cas.

Nature de la substance semi- conductrice	Ten- sion	Discontinuité du potentiel		Intensité du courant		Intensité du rayonnement	
		grille anode	grille ca- thode	grille anode	grille cathode	grille anode	grille ca- thode
	volts	volts	volts	microamp.	microamp.		
ZnO. . .	4.000	1.520	1.275	0,5	11	1,2	0,4
CO ³ Na ² . .	2.900	650	575	12,5	23	3,3	1,0
PbCl ² . . .	2.550	1.675	1.550	22	26	6,0	0,8

Les résultats indiqués ci-dessus sont valables pour la plupart des substances ; cependant, dans quelques cas (plâtre, carbonate de cuivre), la discontinuité du potentiel et l'intensité du rayonnement ont au contraire leur plus grande valeur lorsque la grille est cathode ⁽¹⁾.

Difficulté des mesures précédentes. — Dans les mesures précédentes, on rencontre les mêmes difficultés que lorsqu'on veut étudier les variations de l'intensité du courant et des

⁽¹⁾ BODIN, *Loc. cit.*, p. 86 ; REBOUL, DÉCHÈNE et JACQUESSON, *Journal de Physique*, 8, 1927, p. 199.

discontinuités du potentiel en fonction de la tension appliquée (p. 18). L'état de la cellule ne doit pas se modifier au cours des mesures. On doit faire des mesures rapides et, en reprenant la première tension utilisée, s'assurer de ce qu'on retrouve le même résultat.

Une autre difficulté vient de ce que, aux tensions élevées, le régime n'est pas toujours stable ; on a parfois observé, au début des mesures, des variations irrégulières de l'intensité du rayonnement atteignant 20 o/o de la valeur moyenne ; ces irrégularités sont en général peu accusées après quelques heures de passage du courant.

C. Influence de diverses conditions physiques. — *Influence de la longueur occupée par la substance semi-conductrice.* — Toutes les autres conditions étant identiques, on sait que les discontinuités du potentiel sont plus importantes pour les cellules courtes (p. 17). Pour une tension déterminée, il y a donc intérêt, pour obtenir un rayonnement intense, à utiliser une cellule de faible longueur (1 cm. par exemple). Pour les cellules à l'oxyde de mercure, la longueur intervient peu tant qu'elle ne dépasse pas quelques centimètres, car la discontinuité du potentiel sur la grille reste alors peu différente de la tension établie entre les électrodes.

Influence de la résistivité de la substance semi-conductrice. — M. Bodin ⁽¹⁾ a signalé que les sels de très grande résistivité (HgI^2 , HgCl , HgCl^2 , CuCl^2 anhydre, FeCl^2 anhydre) n'émettent aucun rayonnement sensible.

Avec une substance déterminée, j'ai observé que l'intensité de l'émission varie dans le même sens que la conductibilité ; avec les substances de grande résistivité, la tension minima nécessaire pour obtenir un rayonnement sensible est élevée (par exemple un millier de volts). L'intensité du rayonnement émis par une cellule diminue nettement pen-

(¹) BODIN, *loc. cit.*, p. 67.

dant les premiers jours qui suivent la compression, alors que la résistance ohmique s'accroît spontanément (p. 9).

Exemple. — Comparaison de deux cellules neuves à l'oxyde de mercure, presque identiques quant à la forme, mais de résistivités différentes.

Tension : 1 000 volts. La grille est anode.

Première cellule.	{	Intensité du courant : 28 microampères.
	{	Intensité du rayonnement : 200.
Deuxième cellule.	{	Intensité du courant : 5,8 microampères.
	{	Intensité du rayonnement : 87.

Pour les substances de trop faible résistivité, on sait (p. 16) qu'il est impossible d'obtenir une discontinuité du potentiel élevée ou du moins de la maintenir.

Il y a donc intérêt à utiliser des substances de résistivité moyenne (10 mégohms-cm. par exemple); c'est cette propriété qui a fait adopter la dénomination *cellules semi-conductrices*.

Influence du contact de la grille avec la substance semi-conductrice. — Le rayonnement s'observe lorsque la grille est fortement serrée sur la substance semi-conductrice, mais il devient beaucoup plus intense lorsque le contact est imparfait, bien que l'intensité du courant à travers la substance soit alors faible.

Exemple. — Cellule au carbonate de sodium effleuri; tension : 2 400 volts; la grille est anode.

L'intensité du rayonnement est devenue 200 fois plus grande en réalisant un mauvais contact.

L'interprétation de ce résultat sera indiquée plus loin (p. 90).

III. — Variations de l'intensité du rayonnement au cours du temps sous l'influence du passage du courant.

Caractères généraux des résultats. — La variation avec le temps de l'intensité du rayonnement pour une cellule sou-

mise à une tension déterminée est assez complexe. Les résultats dépendent du sens de la tension et de la nature de la substance semi-conductrice; nous verrons cependant qu'on peut les expliquer en admettant que l'intensité du rayonnement dépend à la fois de la discontinuité du potentiel et de l'intensité du courant à travers la substance; lorsque ces deux quantités augmentent ou diminuent l'une et l'autre, l'intensité du rayonnement varie dans le même sens.

Pour une même tension, les cellules à l'oxyde de mercure rayonnent beaucoup plus que les autres cellules utilisées, car la discontinuité du potentiel sur la grille est plus élevée; la variation du rayonnement avec le temps est aussi plus importante.

Variation du rayonnement avec le temps pour une cellule neuve : Lorsque la grille est cathode, la discontinuité du potentiel diminue ou augmente faiblement avec le temps. On observe alors le plus souvent une diminution du rayonnement dès le début; mais parfois, lorsque l'accroissement de la discontinuité du potentiel est assez accusé, le rayonnement augmente d'abord un peu, passe par une valeur maxima, puis s'affaiblit. Pour l'oxyde de mercure, la diminution est en général très rapide et le rayonnement devient très faible au bout de quelques minutes.

Exemple : Substance : PbCl_2 ; tension : 2650 volts. La grille est cathode.

Durée du passage du courant	Discontinuité du potentiel sur la grille	Intensité du courant	Intensité du rayonnement (unités arbitraires)
3 minutes	1.400 volts	120 microamp.	35
5 »	1.550 »	76 »	40
10 »	1.650 »	70 »	8
24 »	1.540 »	70 »	0,6
49 »	1.440 »	66 »	0,1

Lorsque la grille est anode, la discontinuité du potentiel augmente toujours au début; pour un passage du courant assez prolongé, on observe parfois une diminution de cette discontinuité (p. 29). Avec l'oxyde jaune de mercure, le chlorure de plomb et l'oxyde de zinc, les résultats sont semblables à ceux obtenus lorsque la grille est cathode; cependant la diminution de l'intensité du rayonnement est moins rapide; l'accroissement du rayonnement pendant les premières minutes s'observe plus fréquemment.

Exemple. — Substance : HgO ; tension : 1 000 volts; la grille est anode.

La discontinuité du potentiel sur la grille est 980 volts dès le début et, par suite, elle augmente très peu au cours du temps.

Durée du passage du courant	Intensité du courant	Intensité du rayonnement (unités arbitraires)
1 minute	5,8 microampères	52
3 »	2,8 »	42
8 »	1,6 »	30
120 »	0,2 »	8,8

Si la grille est anode et si la substance utilisée est le carbonate de sodium effleuri, les résultats obtenus sont différents; l'accroissement de la discontinuité du potentiel étant assez important, l'intensité du rayonnement augmente toujours au début, d'autant plus que la tension est plus faible, puis reste presque constante pendant plusieurs heures ou diminue lentement.

Exemple. — Substance : CO_3Na^2 effleuri; tension : 2 900 volts; la grille est anode.

Durée du passage du courant	Discontinuité du potentiel sur la grille	Intensité du courant	Intensité du rayonnement (unités arbitraires)
1 minute	650 volts	25 microamp.	3,3
3 »	710 »	21 »	11
13 »	650 »	21 »	22
35 »	600 »	21 »	40
60 »	650 »	21 »	75
75 »	650 »	19 »	75

Influence d'une interruption. — Si on interrompt la tension pendant un temps assez long, la discontinuité du potentiel sur la grille et l'intensité du rayonnement émis se rapprochent de leurs valeurs initiales.

Exemple. — Pour une cellule à l'oxyde jaune de mercure, la tension appliquée étant 1 000 volts, l'intensité du rayonnement varie en trois heures de 51 à 4,4; après une interruption de quatre heures, la valeur observée est 10,2.

Influence d'une inversion après un passage prolongé du courant. — Supposons d'abord que pour le premier sens de passage du courant, la grille ait été anode. L'inversion fait en général décroître l'intensité du rayonnement. Après l'inversion, la discontinuité du potentiel sur la grille et l'intensité du rayonnement diminuent au cours du temps; la diminution est très accusée pour les cellules à l'oxyde de mercure.

Exemple. — Substance : CO^3Na^2 effleuri. Une tension de 2 950 volts a été appliquée pendant deux heures, la grille étant anode. L'intensité du rayonnement est alors 25; elle passe à 3,6 quand on inverse la tension, puis devient 2,1 au bout d'une heure.

Si on produit l'inversion après que la grille a été utilisée assez longtemps comme cathode, la discontinuité du potentiel augmente nettement au début; le rayonnement émis s'accroît, passe par une valeur maxima, puis diminue; ces

variations sont particulièrement importantes avec l'oxyde jaune de mercure.

Exemple. — Substance : HgO ; tension : 950 volts. Le courant a passé pendant cinq heures, la grille étant cathode; le rayonnement est devenu inappréciable; on effectue alors une inversion.

Temps écoulé depuis l'inversion	Intensité du courant	Intensité du rayonnement
1 minute	31 microampères	0
5 »	25,8 »	1,15
100 »	17,4 »	110
160 »	8,6 »	240
240 »	6,2 3,1 »	66

Influence du passage antérieur du courant sur la tension minima nécessaire pour obtenir un rayonnement sensible.

— Dans la plupart des cas, le passage antérieur du courant a fait diminuer l'intensité du rayonnement; par suite, la tension minima V_m nécessaire pour obtenir un rayonnement sensible s'est accrue.

Exemple :

Substance : PbCl_2 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Grille anode : } V_m = 800 \text{ volts (discontinuité } 575 \text{ volts).} \\ \text{Grille cathode : } V_m = 1\,050 \text{ volts (discontinuité : } 500 \text{ volts).} \end{array} \right.$

Une tension de 3 200 volts ayant été établie pendant une heure, on obtient :

Grille anode : $V_m = 3\,050$ volts (discontinuité : 1 600 volts).

Grille cathode : $V_m = 3\,125$ volts (discontinuité : 1 400 volts).

Pour les cellules au carbonate de sodium effleuré, le passage du courant, la grille étant anode, produit un accroissement de l'intensité du rayonnement et V_m devient plus faible.

Exemple. — Pour une cellule au carbonate de sodium neuve, la valeur de V_m était 630 volts (grille anode). Après avoir utilisé quelques heures une tension de 1 100 volts, on a obtenu $V_m = 270$ volts.

V. — Etude de l'absorption du rayonnement par l'air. Passage aux longueurs d'onde.

A. Principe de la méthode. Caractères généraux des résultats obtenus. — Le coefficient d'absorption du rayonnement par l'air se déduit des variations du courant d'ionisation mesuré par l'électromètre lorsqu'on déplace la cellule devant la chambre d'ionisation.

μ étant ce coefficient d'absorption, lorsqu'on éloigne la cellule de la distance d , l'intensité du courant d'ionisation passe de la valeur I_0 à la valeur $I_0 e^{-\mu d}$, le sens du champ extracteur étant tel que les charges émises par la cellule ne soient pas entraînées vers le plateau collecteur.

$$\text{On en tire : } \mu = \frac{1}{d} \text{Log}_e \frac{I_0}{I} = \frac{2,3}{d} \log \frac{I_0}{I}.$$

Pour utiliser cette méthode pendant que l'intensité du rayonnement varie au cours du temps, il est nécessaire de faire des mesures croisées; on trace les courbes qui donnent les variations du courant d'ionisation en fonction du temps pour les deux positions considérées de la cellule.

Si le rayonnement émis était homogène, le coefficient d'absorption par l'air serait bien défini et la courbe représentant $\log I$ en fonction de d serait une droite. En réalité, le rayonnement est complexe et la formule $\mu = \frac{2,3}{d} \log \frac{I_0}{I}$ permet de calculer un coefficient moyen d'absorption. Les radiations les plus absorbables étant arrêtées les premières, le rayonnement qui parvient à la chambre d'ionisation est de plus en plus pénétrant à mesure qu'on éloigne la cellule; pour une

valeur suffisante de d , le rayonnement filtré par l'air est presque homogène; la courbe $\log I = f(d)$ est alors une droite et la pente de cette droite permet de déterminer le coefficient d'absorption par l'air des radiations les plus pénétrantes émises par la cellule.

Exemple. — La figure 21 représente les variations avec d de I et $\log I$ pour une cellule à l'oxyde jaune de mercure

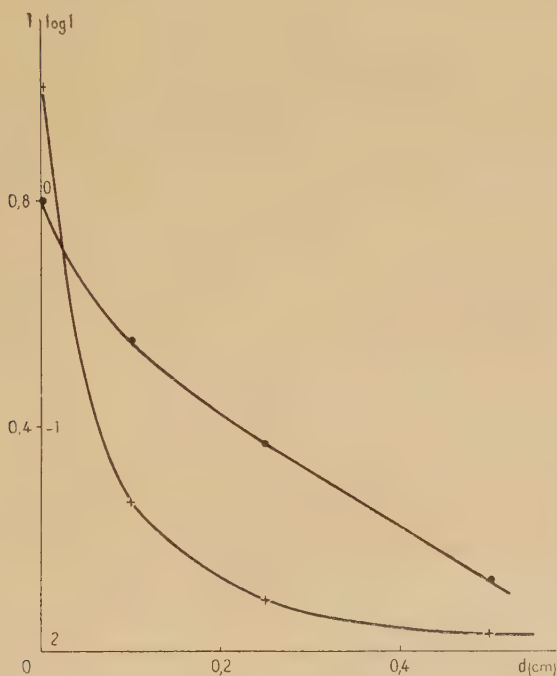


Fig. 21.

soumise à une tension de 2400 volts, la grille étant anode. Le coefficient d'absorption par l'air de la partie la plus pénétrante du rayonnement est $5,5 \text{ cm.}^{-1}$, tandis que le coefficient d'absorption moyen par le premier millimètre d'air est 14 cm.^{-1} . Si on retranche du rayonnement total la

partie sensiblement homogène qui reste seule après la traversée d'une couche d'air de 0,25 mm., on trouve que le coefficient d'absorption par le premier millimètre d'air est égal à 24 cm.⁻¹.

L'étude de l'absorption d'un rayonnement par un gaz se fait en général par une méthode différente de celle qu'on vient d'exposer. La source du rayonnement étant fixe devant la chambre d'ionisation, on fait varier la profondeur de cette dernière en maintenant constant le champ extracteur. Soit I_x le courant d'ionisation obtenu pour la profondeur x , I_∞ le courant d'ionisation lorsque la profondeur est suffisante pour que le rayonnement soit entièrement absorbé; le coefficient d'absorption par le gaz est :

$$\mu = \frac{2,3}{x} \log \frac{I_\infty}{I_\infty - I_x} .$$

Cette méthode convient bien quand il s'agit d'un rayonnement sensiblement homogène; mais elle ne peut donner que des résultats imprécis dans mes expériences, où la radiation dont on veut mesurer le coefficient d'absorption est accompagnée de radiations plus absorbables qui transportent la majeure partie de l'énergie du rayonnement. En effet, lorsque le filtrage des radiations par l'air est suffisant, I_x diffère peu de I_∞ ; la précision des mesures et la stabilité de l'émission ne sont pas assez bonnes pour que la différence $I_\infty - I_x$ puisse alors être déterminée correctement.

B. Passage des coefficients d'absorption aux longueurs d'onde. — Le coefficient d'absorption d'une radiation est fonction de sa longueur d'onde; malheureusement, les mesures d'absorption des rayons X de grande longueur d'onde sont peu nombreuses et peu précises.

Glocker ⁽¹⁾ indique que la formule classique de Bragg et

⁽¹⁾ D'après SOMMERFELD, *Constitution de l'atome et raies spectrales*, p. 232.

Pierce, qui donne le coefficient d'absorption d'un élément, n'est valable que pour des longueurs d'onde suffisamment faibles, notablement inférieures à la discontinuité K de l'élément; il propose les formules suivantes :

$$\frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N} = 22,8 \cdot 10^{-6} Z^{4,28} \lambda^{2,8} \text{ pour } \lambda > \lambda_K.$$

$$\frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N} = 1,120 \cdot 10^{-6} Z^{3,72} \lambda^{2,8} \text{ pour } \lambda < \lambda_K.$$

ρ = masse spécifique de l'élément. A = masse atomique.

Z = nombre atomique N = nombre d'Avogadro.

Le terme $\frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N}$ représente le coefficient d'absorption atomique.

Sur la figure 22, la courbe 1 a été obtenue en utilisant ces formules, avec les données suivantes :

Composition de l'air en masses	{	oxygène : 23,2 o/o
		azote : 75,5 o/o
		argon : 1,3 o/o

Discontinuités K ⁽¹⁾	{	oxygène : 23 $\text{\AA}$
		azote : 31 $\text{\AA}$
		argon : 3,87 $\text{\AA}$.

Discontinuité L de l'argon : 50 $\text{\AA}$. Pour $\lambda > 50 \text{\AA}$, l'absorption par l'argon peut être négligée.

Sur la même figure, la courbe 2 a été construite en utilisant les résultats de Holweck ⁽²⁾ relatifs à l'absorption par l'oxygène et l'azote pour les longueurs d'onde comprises entre 44 et 88 $\text{\AA}$.

Hewlett ⁽³⁾ a étudié l'absorption par l'oxygène et l'azote entre 0,154 et 0,812 $\text{\AA}$; la courbe 3 est obtenue en extra-

⁽¹⁾ D'après HOLWECK, *De la lumière aux rayons X*.

⁽²⁾ HOLWECK, *De la lumière aux rayons X*, pp. 64 à 67.

⁽³⁾ HEWLETT, *Phys. Rev.* 17, 1921, p. 284.

polant vers les grandes longueurs d'onde les résultats de cet auteur. Enfin, on a indiqué par le signe + deux mesures d'absorption par l'air faites par Spencer ⁽¹⁾ pour les radiations AgL (4,145 Å) et W_H (6,973 Å); les résultats de Woernle ⁽²⁾ pour les mêmes radiations sont concordants.

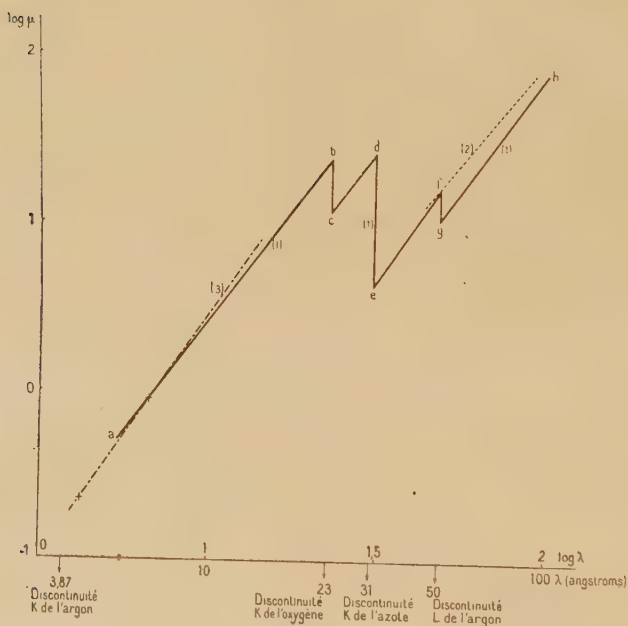


Fig. 22.

La figure 22 permet de déterminer d'une manière approchée la longueur d'onde des radiations les plus pénétrantes dans le rayonnement des cellules semi-conductrices; l'existence des discontinuités d'absorption peut introduire une indétermination.

⁽¹⁾ SPENCER, *Phys. Rev.*, **38**, 1931, p. 1932.

⁽²⁾ WOERNLE, *Ann. der. Physik.*, **5**, 1930, p. 475.

C. Résultats obtenus. Conclusions. — Parmi les nombreuses mesures effectuées, celles dont les résultats vont être indiqués sont les plus précises ; l'imprécision provient, soit du manque de stabilité de l'émission, soit de la faiblesse du rayonnement qui ne permet pas de réaliser un filtrage suffisant.

a) Substance : HgO ; longueur : 16 mm. ; la grille est anode. Discontinuité du potentiel sur la grille : 8 000 volts. Coefficient d'absorption moyen par le premier millimètre d'air : $6,9 \text{ cm}^{-1}$. Coefficient d'absorption de la partie pénétrante du rayonnement : $3,1 \text{ cm}^{-1}$.

b) Substance : HgO ; longueur : 25 mm. ; la grille est anode. Discontinuité du potentiel sur la grille : 8 000 volts. Coefficient d'absorption moyen par le premier millimètre d'air : $9,2 \text{ cm}^{-1}$. Coefficient d'absorption de la partie pénétrante du rayonnement : $2,8 \text{ cm}^{-1}$.

c) Substance : HgO ; longueur : 20 mm.

	Coefficient d'absorption moyen par le premier millimètre d'air	Coefficient d'absorption de la partie pénétrante du rayonnement
Grille anode, discontinuité :		
1 500 volts	14 cm^{-1}	5,3 cm^{-1}
Grille anode, discontinuité :		
3 200 volts	9,2 cm^{-1}	5,1 cm^{-1}
Grille cathode, discontinuité : 4 000 volts . . .	9,2 cm^{-1}	4,9 cm^{-1}

d) Substance : HgO ; longueur : 55 mm.

	Coefficient d'absorption de la partie pénétrante du rayonnement
Grille anode, discontinuité : 1 000 volts.	6,9 cm^{-1}
Grille anode, discontinuité : 2 325 volts.	3,7 cm^{-1}

e) Substance : PbCl_2 ; longueur : 15 mm.

	Coefficient d'absorption de la partie pénétrante du rayonnement
Grille anode, discontinuité : 3 000 volts.	3,1 cm^{-1}
Grille cathode, discontinuité : 3 000 volts.	3,9 cm^{-1}

f) Substance : CO^3Na^2 effleuri ; longueur 15 mm. ; tension : 3 200 volts.

	Coefficient d'absorption de la partie pénétrante du rayonnement
Grille anode	0,93 cm. ⁻¹
Grille cathode	2,2 cm. ⁻¹

Conclusions relatives à la partie pénétrante du rayonnement. — Lorsque, pour une même cellule, on augmente la discontinuité du potentiel, le coefficient d'absorption de la partie pénétrante du rayonnement diminue, mais peu. Même pour des discontinuités du potentiel atteignant 8 000 volts, les radiations obtenues restent dans le domaine des rayons X mous.

Le coefficient d'absorption par l'air, à la pression atmosphérique, de la partie pénétrante du rayonnement est souvent voisin de 3 à 4 cm.⁻¹ ; la figure 22 montre que la longueur d'onde correspondante est voisine de 10 Å ou de 30 Å suivant qu'on utilise la partie *ab* ou la partie *ef* de la courbe. Mais on obtient parfois un coefficient d'absorption plus faible, voisin de 2 ; il n'y a plus indétermination et la longueur d'onde des radiations pénétrantes est alors un peu inférieure à 10 Å.

Conclusions relatives à la partie absorbable du rayonnement. — Le coefficient d'absorption moyen du rayonnement par le premier millimètre d'air est de l'ordre de grandeur de 10 cm.⁻¹ ; il diminue un peu lorsque la discontinuité du potentiel sur la grille s'accroît. Si on retranche du rayonnement total la partie pénétrante qui reste seule après la traversée de quelques millimètres d'air, le coefficient d'absorption moyen est de l'ordre de 20 cm.⁻¹ (exemple ; p. 75).

M. Bodin (1) a utilisé la méthode de la chambre d'ionisation à profondeur variable ; il a obtenu, pour des tensions com-

(1) BODIN, *loc. cit.* chapitres I et II.

prises entre 450 et 1 080 volts et avec diverses substances (papier, HgO) des coefficients moyens d'absorption par l'air variant de 5 à 15 cm^{-1} .

Le coefficient d'absorption au contact immédiat de la cellule, dans une couche de $1/10^6$ de millimètre par exemple, doit être encore plus élevé. Mais le dispositif utilisé dans les expériences de M. Bodin et les miennes ne permet pas cette étude ; l'erreur sur la détermination de d serait trop grande, l'épaisseur de la grille n'étant d'ailleurs plus négligeable ; il faut remarquer aussi que pour $d = 0$, le contact entre les deux grilles G et G' (fig. 15) ne peut être assuré parfaitement sur toute leur surface.

M. Reboul ⁽¹⁾ a évité ces inconvénients en opérant sous une pression peu élevée, de quelques centimètres de mercure. Les coefficients d'absorption par l'air, ramenés à la pression atmosphérique, atteignent alors 400 à 500 cm^{-1} , ce qui correspond à des longueurs d'onde de plusieurs centaines d'ångströms. L'étude de l'absorption du rayonnement par l'hydrogène et le gaz carbonique à basse pression a donné des résultats du même ordre de grandeur.

En résumé, mes mesures montrent, comme les travaux antérieurs l'avaient déjà établi, que le rayonnement des cellules semi-conductrices est complexe ; il contient des radiations ionisantes comprises dans le domaine des rayons X intermédiaires. Lorsque les discontinuités du potentiel atteignent des valeurs très élevées, voisines de 10 000 volts, le rayonnement ne devient pas beaucoup plus pénétrant ; les cellules semi-conductrices ne permettent pas d'obtenir des rayons X ordinaires.

(1) REBOUL, *Journal de Physique*, T, 1926, p. 275.

CHAPITRE II

Origine du rayonnement des cellules semi-conductrices.

Les hypothèses qu'on peut proposer pour expliquer l'émission d'un rayonnement absorbable par les cellules semi-conductrices doivent tenir compte de ce que cette émission est toujours corrélative de l'existence d'une discontinuité du potentiel sur la grille de la cellule.

I. — Hypothèse situant l'origine du rayonnement dans la substance semi-conductrice.

L'hypothèse proposée dans les travaux antérieurs est la suivante : Dans la couche mince de substance où se produit la variation rapide du potentiel, le champ électrique est très élevé. Dans cette région, les centres électriques qui transportent le courant prennent des vitesses très grandes ; leur choc contre les ions du réseau cristallin provoque l'émission du rayonnement électromagnétique. Certains centres chargés animés d'une grande vitesse quittent la substance semi-conductrice ; les uns vont se décharger sur la grille qui sert d'électrode ; les autres s'échappent dans le milieu extérieur et diffusent dans l'air au voisinage de la cellule.

Objections à cette hypothèse :

L'objection suivante paraît devoir entraîner l'abandon de cette hypothèse :

La partie pénétrante du rayonnement nécessite, pour sa production, une discontinuité du potentiel qui est parfois du même ordre de grandeur que la discontinuité du potentiel

observée sur la grille de la cellule. Par exemple, en se reportant à l'exemple *d* (p. 79) on voit que, pour une discontinuité de 1 000 volts, le coefficient d'absorption par l'air des radiations pénétrantes du rayonnement est $6,9 \text{ cm.}^{-1}$; la figure 22 permet de fixer la longueur d'onde de ces radiations vers 15 Å ou vers 35 Å suivant qu'on utilise la partie *ab* ou la partie *ef* de la courbe; les quanta correspondants sont voisins de 800 volts (pour 15 Å) ou de 350 volts (pour 35 Å); quelle que soit la valeur à utiliser, il faut admettre que la couche où se produit la variation rapide du potentiel est assez étroite pour que certains centres chargés puissent en traverser sans choc une notable partie. Or, nous savons (p. 53) que la mesure des capacités au contact permet de déterminer l'épaisseur de cette couche; les résultats, variables avec la résistivité de la substance, sont de l'ordre de grandeur de 10^{-3} ou 10^{-2} cm. Il est tout à fait invraisemblable que des centres chargés puissent parcourir sans choc une distance aussi grande dans un milieu cristallin; les théories électroniques de la conductibilité métallique qui font intervenir un libre parcours moyen des électrons admettent une valeur de l'ordre de 10^{-6} cm.

On peut remarquer aussi qu'il semble difficile d'expliquer, avec cette hypothèse, pourquoi le rayonnement émis est plus intense lorsque le contact de la grille avec la substance semi-conductrice est mal réalisé.

II. — Hypothèse situant l'origine du rayonnement dans une mince couche d'air au contact de la cellule.

L'hypothèse qui sera proposée situe l'origine du rayonnement dans l'air au contact de la cellule. Pour préciser cette hypothèse, j'ai été amené à réaliser diverses expériences qui vont être décrites dès maintenant et qui sont relatives au passage du courant à travers une mince couche d'air séparant une substance semi-conductrice et une électrode métallique.

A. Etude expérimentale du passage du courant dans une mince couche d'air entre une substance semi-conductrice et une électrode métallique. — *Première expérience.* — Une cellule nue, construite comme l'indique la figure 23, repose d'abord sur une lame métallique qui sert d'électrode ; elle

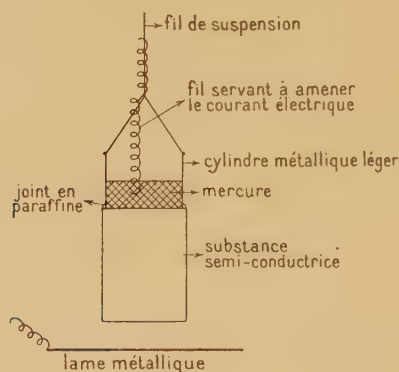


Fig. 23.

est suspendue par un fil et peut être soulevée d'une quantité mesurable (dans ce but, le fil était accroché au plateau mobile d'une électromètre-balance). En éloignant légèrement la cellule de la lame métallique, on constate, aux tensions élevées, que le courant électrique continue à passer tant que la distance reste assez faible.

Exemple : cellule à l'oxyde jaune de mercure ; tension : 3 000 volts ; la lame métallique est la cathode.

Distance de la lame métallique à la cellule	Intensité du courant
0	4,2 microampères
0,25 mm.	1,5 »
0,5 »	0,45 »
1,0 »	inappréciable avec le galvanomètre.

Pour une tension de quelques milliers de volts, la distance de la lame métallique à la cellule étant une fraction de millimètre, le passage du courant est accompagné d'un bruit d'effluve et d'une luminosité violacée visible dans l'obscurité.

Quand on diminue la tension ou qu'on éloigne suffisamment la cellule, le bruit d'effluve et la luminosité deviennent insensibles ; il passe encore cependant dans la couche d'air un courant très faible, qu'on peut déceler en mesurant la chute du potentiel dans une résistance élevée (30 mégohms) en série avec la cellule.

Exemple : cellule au carbonate de sodium effleuri ; distance à l'électrode : 0,5 mm.

Tension utilisée	Intensité du courant
880 volts	$6 \cdot 10^{-10}$ ampères
680 »	$3 \cdot 10^{-10}$ »

Le courant mesuré n'est pas dû à un mauvais isolement des appareils, car il disparaît si on éloigne un peu plus la cellule de l'électrode.

Deuxième expérience. — Répartition des potentiels dans la couche d'air. — La figure 24 représente le dispositif utilisé. L'extrémité d'une aiguille d'acier peut se déplacer entre la cellule et l'électrode métallique M ; cette aiguille est solidaire d'un levier en ébonite mobile autour de O dont l'extrémité opposée porte un index I ; à un déplacement de I égal à 1 mm. correspond un déplacement de 0 mm. 125 pour p . La cellule, l'électrode métallique M et le levier OI sont fixés sur une plaque d'ébonite. Un voltmètre électrostatique permet de mesurer la discontinuité du potentiel entre p et M, ou entre p et la sonde S voisine de l'extrémité de la cellule.

Si la tension est assez peu élevée (1 000 volts par exemple),

on constate que le voltmètre relié entre p et M ne se charge pas ; il se décharge rapidement et prend une indication bien déterminée si on l'a chargé préalablement en mettant a en contact avec la substance semi-conductrice. Si on mesure au contraire la discontinuité du potentiel entre S et p , le volt-

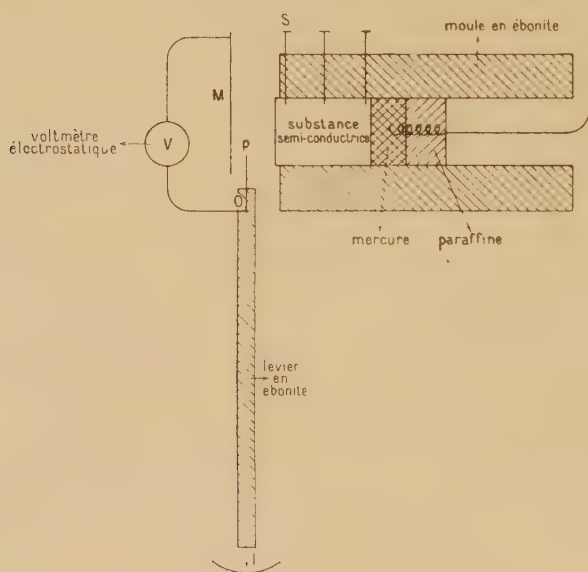


Fig. 24.

mètre se charge bien ; mais, dans ce cas, il ne se décharge pas si la pointe p , ayant touché d'abord la lame M , s'en éloigne ensuite.

On constate des phénomènes analogues dans la décharge à travers un gaz, par exemple dans le cas de l'aigrette entre une pointe et une plaque métallique ; on les interprète en disant que le courant n'est alors transporté que par des ions d'un seul signe.

Dans les expériences qu'on vient de décrire, il faut admettre que le courant est transporté par des ions qui vont de l'élec-

trode métallique vers la cellule. Supposons par exemple que, le voltmètre étant relié entre M et p , M soit la cathode ; pour que le voltmètre se charge, il faut que la pointe p capte des ions positifs ; puisque la charge ne se produit pas, c'est que le courant est transporté uniquement par des ions négatifs.

La figure 25 représente la répartition des potentiels dans la couche d'air ; on voit qu'il se produit une chute importante

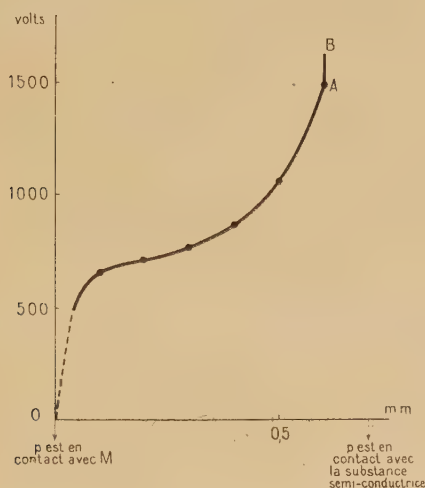


Fig. 25.

Substance : Co^3Na^2 .

M est cathode.

A B est la d. d. p. entre la sonde S et la surface de la cellule (sensiblement la discontinuité du potentiel dans la substance semi-conductrice).

du potentiel au contact de l'électrode métallique. Le sens de la concavité de la courbe permet de connaître le signe de la charge spatiale ρ dans la couche d'air ; par exemple, lorsque M est cathode, l'équation de Poisson $\frac{d^2V}{dx^2} = -4\pi\rho$ montre que la charge spatiale est négative ; c'est bien le résultat

auquel on devait s'attendre, d'après les conclusions du paragraphe précédent.

Pour une tension plus élevée, la courbe représentant la variation du potentiel garde une forme analogue, mais le voltmètre électrostatique prend rapidement sa charge ou se décharge rapidement, suivant le cas, qu'il soit relié à p et M ou à p et S ; le courant est alors transporté par des ions des deux signes. Si on accroît trop la tension, une décharge électrique se produit entre M et p ; les mesures deviennent impossibles.

B. Hypothèse proposée. — *Exposé de l'hypothèse.* — Sur la figure 26, on a représenté la forme des lignes de cou-

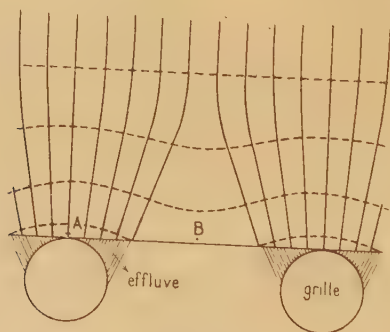


Fig. 26.

rant (en traits pleins) et des surfaces équipotentiellles (en pointillés) au voisinage de l'extrémité d'une cellule lorsque l'électrode est constituée par une grille et qu'il s'y produit une discontinuité du potentiel $\mathfrak{V}$. Le potentiel de la grille étant pris égal à zéro, celui du point A situé dans la substance semi-conductrice très près du métal est $\mathfrak{V}$; le potentiel du point B est un peu plus élevé.

Au voisinage de la surface de contact d'un fil de la grille avec la substance semi-conductrice (régions hachurées sur la figure), l'air est traversé par une effluve ; c'est dans cette

couche mince d'air que se produit le rayonnement observé. Dans cette hypothèse, le rôle de la cellule est seulement de créer, grâce à l'existence d'une discontinuité du potentiel sur la grille, une discontinuité du potentiel élevée entre 2 surfaces voisines séparées par une couche d'air de faible épaisseur.

Arguments en faveur de l'hypothèse proposée.

1° Une partie non négligeable du courant électrique qui traverse la cellule est réellement transporté par un effluve dans l'air au voisinage de la grille.

On constate en effet que l'intensité du courant qui traverse la cellule dépend de la pression de l'air ; pour ces mesures, la cellule est placée dans le corps du spectrographe qui sera décrit au chapitre III.

Exemple : Pour une cellule au carbonate de sodium effleuré, la grille ne touchant la substance semi-conductrice qu'en quelques points, l'intensité du courant reste inappréciable lorsque la conductibilité à travers l'air n'intervient pas ; en élevant la tension, l'intensité du courant devient brusquement assez élevée (de l'ordre de 10^{-4} ampères) lorsque l'effluve apparaît. Pour une pression d'environ 1 cm de mercure, une tension de 3 000 volts suffit à établir l'effluve ; à la pression atmosphérique ou dans le vide cathodique, elle ne se produit pas pour une tension de 5 000 volts.

Comme on le verra au chapitre suivant, l'effluve dans l'air est accompagnée d'une luminosité. Quand une cellule fonctionne à haute tension, la décharge à travers l'air se manifeste aussi par la production d'ozone, très reconnaissable à son odeur ; après un temps de fonctionnement suffisant, la grille en laiton est oxydée et quand on la retire, elle laisse une trace noire d'oxyde de cuivre sur la substance semi-conductrice.

2° Le passage d'un courant électrique dans l'air est toujours accompagné de l'émission d'un rayonnement absorbable.

On a établi depuis longtemps ⁽¹⁾ que la décharge dans l'air par une étincelle ou une aigrette était accompagnée de l'émission d'un rayonnement ionisant très absorbable (entladungstrahlen).

J. J. Thomson ⁽²⁾ et Dauvillier ⁽³⁾ ont mis en évidence la production, dans un gaz traversé par une décharge à basse pression, d'un rayonnement situé dans le domaine de l'ultra-violet de Schumann et des rayons X intermédiaires.

Dans le cas des cellules semi-conductrices, il est vraisemblable que l'émission du rayonnement se fait surtout dans la mince couche d'air au contact du métal où le champ électrique est très élevé (figure 25); dans cette couche d'air, l'ionisation est intense; les ions d'un signe déterminé vont se décharger sur la grille tandis que les ions du signe opposé sont entraînés vers la substance semi-conductrice.

3° *Influence du contact de la grille avec la substance semi-conductrice.*

Si on réalise un contact imparfait, la grille n'appuyant sur la substance qu'en quelques points, on constate que l'intensité du courant qui a traversé la cellule diminue; mais la partie de ce courant qui est transmise à travers l'air doit augmenter; on a déjà vu (p. 69) que le rayonnement émis devient alors beaucoup plus intense.

Le rayonnement reste même appréciable lorsqu'il n'y a contact en aucun point entre la grille et la substance semi-conductrice; l'étude expérimentale montre pourtant que, dans ce cas, l'intensité du courant et la discontinuité du potentiel à la surface de la substance semi-conductrice (fig. 25) sont beaucoup plus faibles que dans les conditions

⁽¹⁾ WIEDEMAN, *Zeits. f. Electrochemie*, 1895, p. 159; HOFFMANN, *Wied. ann.*, 60, 1897, p. 269; J. J. THOMSON, *Proc. Camb. Phil.*, 10, 1899, p. 74.

⁽²⁾ J. J. THOMSON, *Phil. mag.*, 49, 1925, p. 761 et 2, 1926, p. 674.

⁽³⁾ DAUVILLIER, *Phil. mag.*, 2, 1926, p. 1046 et *C. R.*, 182, 1926, p. 575.

normales ; les coefficients d'absorption du rayonnement restent du même ordre de grandeur que lorsque la grille est serrée sur la substance.

4^o Disparition du rayonnement dans le vide.

Nous verrons au chapitre suivant que l'action photographique d'une cellule, intense lorsque la pression de l'air est de quelques centimètres ou quelques millimètres de mercure, s'atténue si on fait un vide plus poussé et devient insensible dans le vide cathodique.

C. Explication de l'émission de charges électriques par la cellule. — La figure 27 représente la forme des lignes de force du champ électrique dans l'air, au voisinage de la cel-

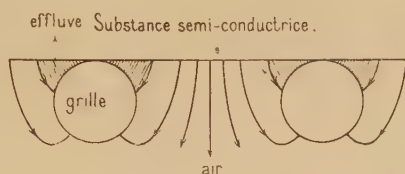


Fig. 27.

lule, lorsque la grille est cathode. Ce champ électrique peut entraîner des charges, positives dans le cas considéré, qui sont captées par le champ établi entre la grille et le plateau collecteur, si son sens est convenable. Les charges entraînées proviennent par diffusion de la région traversée par l'effluve, ou sont dues à l'ionisation de l'air entre les mailles de la grille par le rayonnement électromagnétique émis.

On peut se demander s'il ne se forme pas, au voisinage de la cellule, un mouvement de l'air analogue à un vent d'aigrette ; les mesures par la méthode d'ionisation seraient alors incorrectes, le courant d'air pouvant introduire dans la chambre d'ionisation des centres chargés des deux signes. Cette difficulté n'existe pas ; je m'en suis assuré en produisant devant la grille des fumées de chlorure d'ammonium ;

leur trajet, observé sur un fond noir, n'est pas modifié lorsqu'on établit à la cellule une tension élevée.

D. Interprétation des variations du rayonnement émis avec la tension, avec le temps, avec la résistivité de la substance. — On a signalé (p. 70) qu'on peut interpréter les variations du rayonnement sous l'influence du passage du courant en disant que l'intensité du rayonnement ne dépend pas seulement de la *discontinuité du potentiel*, mais est fonction croissante de l'*intensité du courant électrique* dans la substance (ou, ce qui revient au même, qu'elle est une fonction décroissante de la *résistance du contact*). La même règle explique l'influence de la résistivité de la substance, car, si cette résistivité est élevée, la résistance du contact a une grande valeur et le rayonnement émis est faible. On a de même remarqué (p. 67) que, pour une discontinuité du potentiel déterminée, le rayonnement a sa plus grande valeur lorsque l'électrode est cathode, c'est-à-dire pour le sens qui correspond à la plus faible résistance de contact.

Dans l'hypothèse proposée, l'interprétation de la variation du rayonnement émis avec la discontinuité du potentiel est évidente; pour comprendre l'influence de la résistance du contact, il suffit d'observer que le courant électrique transporté par l'effluve doit traverser la surface de la substance semi-conductrice; la discontinuité du potentiel qui s'y produit dépend de la résistance du contact, et fait diminuer la chute de potentiel dans la couche d'air.

E. Comparaison des longueurs d'onde du rayonnement avec celles des radiations caractéristiques du gaz. — On peut se demander si les radiations observées sont caractéristiques des éléments gazeux traversés par l'effluve. Les radiations K de l'oxygène et de l'azote sont bien dans le domaine des rayons X intermédiaires ($K_{\alpha}O = 23,8 \text{ \AA}$. $K_{\alpha}N = 31,8 \text{ \AA}$).

Mais nous savons que le rayonnement contient des radiations

de longueurs d'onde très supérieures, de plusieurs centaines d'angströms; d'autre part, la partie pénétrante du rayonnement a parfois une longueur d'onde inférieure à $10 \text{ \AA}$ (p. 80). On peut remarquer aussi que les mesures de coefficients d'absorption du rayonnement effectuées par M. Reboul ⁽¹⁾, la cellule étant placée dans l'hydrogène, montrent que le rayonnement est encore situé dans le domaine des rayons X intermédiaires; or, les radiations caractéristiques de plus faible longueur d'onde sont, pour l'hydrogène, situées dans l'ultra-violet ⁽²⁾.

Ces remarques ne doivent pas être considérées comme une objection à l'hypothèse proposée, car J.-J. Thomson estime que les radiations émises dans une décharge à basse pression forment un spectre continu dont la partie pénétrante a une longueur d'onde très inférieure à celles des radiations caractéristiques du gaz.

F. Hypothèse proposée par Isay A. Balinkin. — Une hypothèse faisant intervenir l'air dans l'émission du rayonnement a déjà été proposée par Isay A. Balinkin ⁽³⁾. D'après cet auteur, il reste un peu d'air entre les grains de la substance comprimée; pour des tensions suffisantes, cet air intervient dans la conduction du courant; parmi les molécules d'air qui s'échappent de la substance semi-conductrice, certaines sont activées et émettent un rayonnement par retour à l'état normal. Cette explication paraît peu vraisemblable lorsque, comme dans mes expériences, la substance comprimée est très compacte; elle devient insoutenable quand la substance semi-conductrice est constituée par un cristal homogène (on obtient par exemple l'émission du rayonnement en utilisant un cristal d'alun).

⁽¹⁾ REBOUL, *Journal de Physique*, 7, 1926, p. 275.

⁽²⁾ La longueur d'onde de la limite inférieure de la série de Lyman est $912 \text{ \AA}$.

⁽³⁾ ISAY, A. BALINKIN, *Phil. mag.*, 11, 1931, p. 315.

CHAPITRE III

Luminosité à la surface des cellules.

Action photographique du rayonnement des cellules.

A. Luminosité. — Le passage de l'effluve dans l'air au voisinage de la grille d'une cellule est accompagné de l'émission d'une luminosité violacée.

Toutes les causes qui modifient l'intensité du courant transporté à travers l'effluve font varier dans le même sens la luminosité. Ainsi, la lueur est peu intense pour les cellules de grande résistivité, même pour des tensions de plusieurs milliers de volts.

Lorsqu'on diminue la pression de l'air, l'effet lumineux s'accroît ⁽¹⁾, devient maximum pour une pression de quelques centimètres ou quelques millimètres de mercure, puis s'atténue et n'est plus sensible dans le vide cathodique.

B. Action photographique des cellules. — Lorsqu'une plaque photographique est placée devant une cellule en fonctionnement, l'impression est due évidemment en partie à la lumière visible dont on vient de signaler l'existence.

On peut cependant montrer que l'action des radiations invisibles du rayonnement n'est pas négligeable. Le cliché 1 a été obtenu en utilisant une cellule au carbonate de sodium, la tension étant 1 500 volts ; devant la plaque photogaphi-

(1) L'accroissement de la luminosité par diminution de pression a été signalé par SCISLOWSKI, *Bulletin de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres*, avril, mai 1930, p. 151.

que, placée très près de la cellule, était disposée une lame métallique percée d'une fenêtre que recouvraient en partie une bande de cellophane (épaisseur 0,02 mm.) et une bande de mica (0,05 mm.). On voit sur le cliché que l'absorption par le mica et la cellophane a été notable ⁽¹⁾.

(¹) ISAY, A. BALINKIN (*loc. cit.*) a aussi étudié l'action photographique du rayonnement des cellules semi-conductrices.

CHAPITRE IV

Etude dans un spectrographe à vide du rayonnement des cellules semi-conductrices.

A. Principe de la méthode. — La méthode utilisée est celle du réseau tangent, mise en œuvre par Thibaud ⁽¹⁾.

Le rayon SI (fig. 28), transportant une radiation de longueur d'onde λ , tombe sous une incidence presque rasante sur le réseau plan, de distance réticulaire d . Le réseau

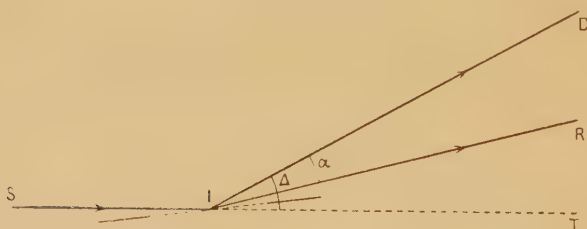


Fig. 28.

donne le rayon réfléchi IR et des rayons diffractés tels que ID. Un calcul simple permet de trouver la direction du $n^{\text{ième}}$ rayon diffracté.

$$n\lambda = \frac{d}{2} \alpha \Delta \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \text{angle du rayon diffracté avec le rayon} \\ \text{réfléchi.} \\ \Delta = \text{angle du rayon diffracté avec le prolongement} \\ \text{du rayon incident.} \end{array} \right.$$

(1) THIBAUD, *Revue d'optique*, 5, 1926, p. 97.

Le calcul montre que, pour les faibles longueurs d'onde, le réseau tangent est beaucoup plus dispersif qu'un réseau normal. De plus, la réflexion des rayons X se fait bien sous une incidence presque rasante ; l'indice du verre étant pour ces radiations inférieur à l'unité, il y a en effet réflexion totale. Le faisceau incident est limité par deux fentes ; en chaque point du réseau arrivent des rayons incidents de directions variables ; le calcul montre que les rayons diffractés correspondants forment un faisceau très peu ouvert ; aussi, pourvu que la surface utile du réseau soit étroite, les faisceaux diffractés correspondant à chaque radiation donnent sur la plaque photographique des raies assez fines.

Le spectre obtenu n'est pas normal ; si α est assez grand, la déviation est proportionnelle à la racine carrée de la longueur d'onde ; grâce à cette propriété, on peut recevoir sur la plaque photographique les faisceaux diffractés correspondant à des longueurs d'onde très variables, de quelques angströms à quelques centaines d'angströms.

B. — Description du spectrographe à vide utilisé. — Le spectrographe à vide est représenté sur la figure 29.

Le grille de la cellule est relié au corps du spectrographe.

La tension est amenée à l'autre électrode par un fil métallique qui passe à l'intérieur du tube de verre T rempli de paraffine ; on évite ainsi les décharges dans l'air raréfié de l'appareil.

Le rayonnement émis par la cellule traverse les fentes f_1 et f_2 de largeur réglable, éloignées de 8 cm. ; la fente f_2 peut être déplacée latéralement de façon à déterminer la direction du faisceau qui tombe sur le réseau.

Ce réseau est tracé sur verre et porte 100 traits au millimètre ; la partie utile à une largeur de 6 mm. ; il est fixé sur une plate-forme dont la position se règle au moyen de trois vis.

Le porte-châssis est mobile le long de glissières ; on peut

ainsi modifier la distance de la plaque photographique au réseau.

Le corps de l'appareil est en laiton ; les rodages plans R_1 ,

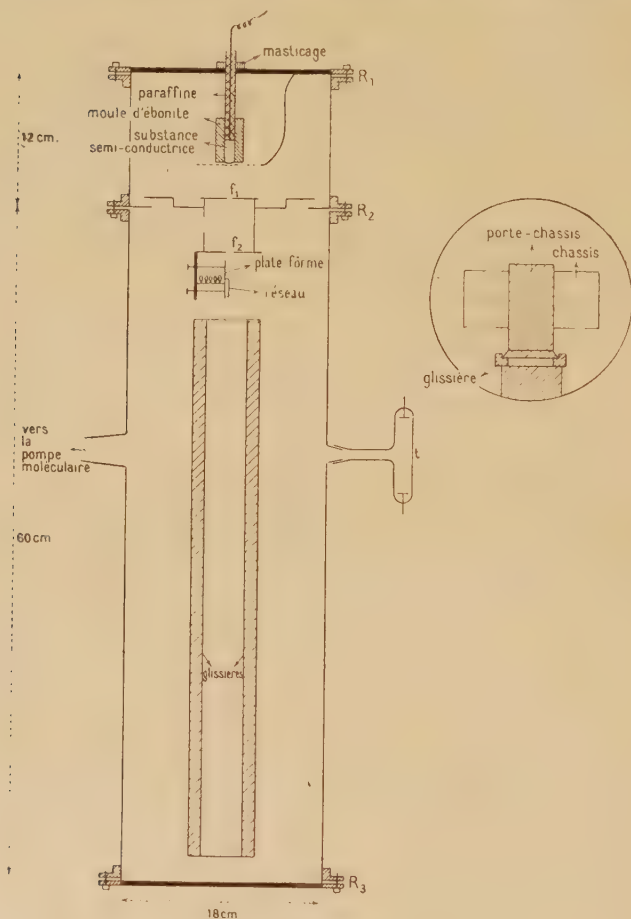


Fig. 29.

R_2 , R_3 , en bronze, permettent l'ouverture du spectrographe pour introduire la cellule, régler la position des fentes et celle du réseau, placer ou enlever la plaque photographique.

Le vide est fait par une pompe moléculaire Holweck, fonctionnant sur le vide préparatoire d'une pompe à huile. Le tube à décharges t , relié à une bobine d'induction, permet de se rendre compte du degré de vide obtenu.

C. — **Marche des Calculs. Précision obtenue.** — On expliquera plus loin que, pour obtenir une impression photographique convenable, on a été dans l'obligation de prendre les fentes f_1 et f_2 assez larges (1 mm.). La figure 30 représente

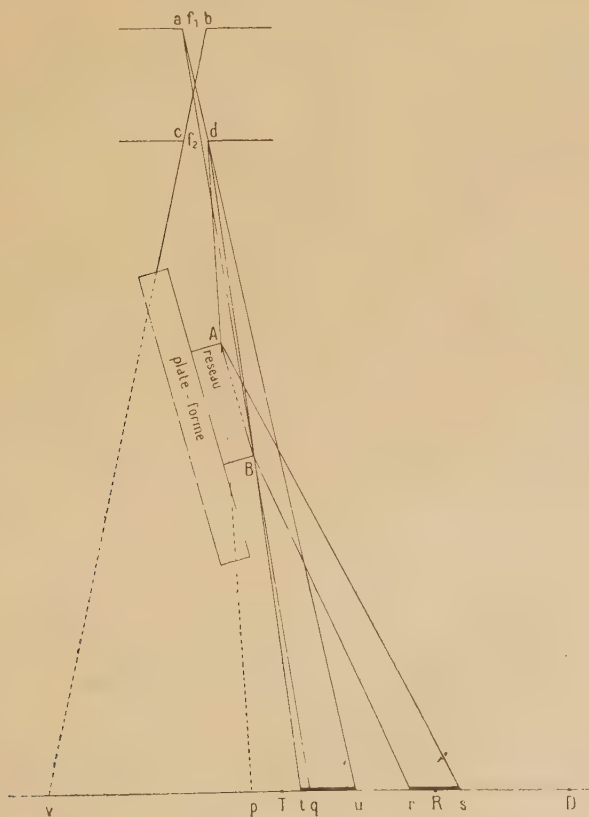


Fig. 30.

alors la marche du faisceau direct et du faisceau réfléchi par le réseau (les proportions exactes sont très loin d'être observées). Le faisceau direct est limité par les rayons adu et bco ; la partie de ce faisceau qui n'est pas arrêtée par le réseau et sa plate-forme est limitée par les rayons adu et dBt ; les rayons extrêmes As et Br du faisceau réfléchi correspondent aux incidents dA et aB , dont les prolongements coupent la plaque photographique en p et q . Les rayons tombant presque normalement sur la plaque photographique, les longueurs pq et rs sont sensiblement égales; le rayon moyen du faisceau incident couperait la plaque photographique en T , milieu de pq et le point d'impact du réfléchi correspondant est le milieu R de rs .

On peut déterminer la position du point q par la relation, facile à établir,

$$tq = tu \frac{Ll}{(L + l')(l + l')}$$

(l = distances des fentes; l' = distance de la fente f_2 au bord B du réseau; L = distance de B à la plaque photographique). La position de T s'obtiendra alors en portant la longueur qT égale à $\frac{rs}{2}$.

Avec le réglage du réseau qui a servi pour la plupart des expériences, on avait, le porte-châssis étant à l'extrémité des glissières: $l = 8$ cm; $l' = 6,5$ cm; $L = 45,9$ cm.

On trouve alors sur la plaque: $ur = 1,5$ mm.; $tu = 2$ mm.; $rs = 3$ mm.

On en tire: $tq \approx 1$ mm; comme $qT = rR = \frac{rs}{2} = 1,5$ mm., le point T doit être placé à 0,5 mm. de t .

Si D est la position du centre d'une raie diffractée, on a, pour cette raie, en utilisant les notations indiquées sur la figure: $\alpha = \frac{RD}{\mathcal{L}}$; $\Delta = \frac{TD}{\mathcal{L}}$. $\mathcal{L}$ = distance de la plaque photographique au centre du réseau (47,6 cm. lorsque le porte-châssis est à l'extrémité des glissières).

Les raies diffractées qui correspondent à une radiation monochromatique ont une certaine largeur ; soit e la distance des points d'intersection avec la plaque des rayons diffractés extrêmes provenant d'un point déterminé du réseau, e' la distance des points d'intersection de deux rayons qui proviennent des bords opposés du réseau et correspondent à des incidents parallèles : les longueurs e et e' peuvent être calculées et la largeur de la bande observée sur la plaque est :

$$E = e + e'.$$

Le tableau qui suit donne les valeurs de e , e' , E pour diverses longueurs d'onde en considérant le faisceau diffracté du premier ordre et en supposant que la distance de la plaque photographique au centre du réseau est 47,6 cm. Sur le même tableau, on indique la précision des mesures ; pour déterminer cette précision, on a admis que les positions des points R, D et t peuvent être déterminées à 1/4 de millimètre près et que le calcul indiqué précédemment donne la longueur tT avec une approximation de 1/4 de millimètre ; les erreurs possibles sur les longueurs RD et TD sont alors 1/2 et 3/4 de millimètre.

Distance RD	Distance TD	Longueur d'onde de la radiation	e	e'	E	Précision de la mesure de λ
mm.	mm.	angströms	mm.	mm.	mm.	angströms
3	8,5	5,6	0,3	0,1	0,4	2
5	10,5	11,6	0,2	0,1	0,3	3
10	15,5	34	0,1	0,2	0,3	4
20	25,5	112	0,1	0,3	0,4	6
50	55,5	614	»	0,6	0,6	15

D. Difficultés rencontrées. — La grosse difficulté des expériences provient de la présence d'un voile qui apparaît toujours sur la plaque photographique ; le rayonnement qui

produit ce voile contient une forte proportion de radiations absorbables, car une lame de verre ou une bande de cellophane en arrêtent la majeure partie. Il est vraisemblablement émis par les molécules d'air qui, ayant été activées au contact de la cellule en fonctionnement, diffusent ensuite dans l'appareil (1). Il faut remarquer aussi que l'air des spectrographes est ionisé sur le trajet des faisceaux et, par suite, émet les radiations d'ionisation et de résonance; cette deuxième cause paraît intervenir réellement, car, dans certains cas, le noircissement de la plaque est nettement plus accusé au voisinage des faisceaux direct et réfléchi. Le voile ne peut être attribué à une diffusion de la lumière par les bords du réseau ou par la plate-forme; il ne se produit plus lorsque l'on remplace la cellule par une source de lumière visible.

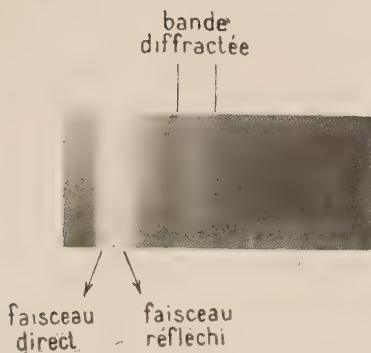
Les impressions des faisceaux directs et réfléchi sur la plaque photographique se détachent en général nettement sur le fond voilé; mais, très souvent, l'impression des faisceaux diffractés n'est pas sensible. Aussi, bien que de nombreux essais aient été faits pendant plusieurs années, les résultats satisfaisants sont peu nombreux. Ces résultats ont pu être obtenus en réalisant les conditions suivantes :

- a) La tension doit être élevée (quelques milliers de volts).
- b) Il est préférable de ne pas serrer fortement la grille métallique sur la substance; on sait que le rayonnement émis est alors plus intense (p. 69).
- c) Une pression de l'ordre d'une fraction de millimètre de mercure convient bien; pour une pression plus faible, le rayonnement s'atténue et l'impression photographique devient insensible dans le vide cathodique (p. 94); si la pression atteignait quelques millimètres de mercure, seules

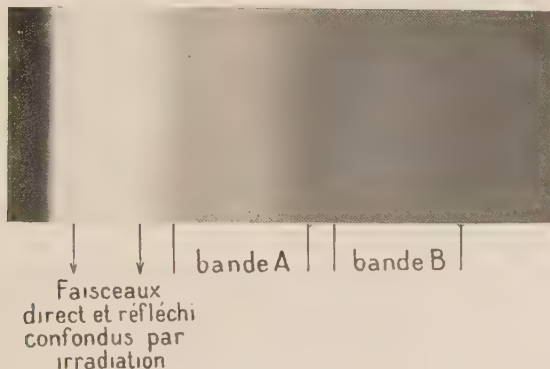
(1) Certains gaz, en particulier l'azote, après une décharge électrique, émettent un rayonnement (Afterglow) situé en majeure partie dans l'ultra-violet. ISAY, A. BALINKIN (*loc. cit.*) et REBOUL (*Journal de Physique*, 7, 1933, p. 73) ont montré que l'air aspiré au voisinage d'une cellule en fonctionnement impressionne la plaque photographique.



Gliché 1.



Gliché 2. — Substance : HgO . Tension : 5 000 volts. Pose : 12 heures.
Distance de la plaque au centre du réseau : 21 cm.



Gliché 3. — Substance : HgO . Tension : 5.000 volts. Pose : 20 heures.
Distance de la plaque photographique au centre du réseau : 47,6 cm

les radiations les plus pénétrantes du rayonnement émis pourraient parvenir jusqu'à la plaque photographique.

d) Il est difficile de régler le temps de pose. S'il a été insuffisant, l'impression n'est pas sensible; s'il a été trop long, la plaque est considérablement voilée. Pour les plaques sensibles utilisées (Lumière Opta 45-107), les meilleurs résultats ont été obtenus pour des temps de pose compris entre 10 et 20 heures.

e) Enfin, on a dû limiter le faisceau qui tombe sur le réseau par des fentes assez larges (1 mm.). On a utilisé toute la partie rayée du réseau, alors que, pour les mesures précises, il faut limiter la partie utile à une bande étroite. Dans ces conditions, l'approximation des résultats est peu satisfaisante (p. 101).

E. Résultats obtenus. — Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant les cellules à l'oxyde de mercure, qui donnent un rayonnement intense, ou les cellules au carbonate de sodium effleuré, pour lesquelles l'émission est moins importante, mais ne diminue que faiblement au cours du temps.

Sur presque tous les clichés, on n'observe qu'une seule bande diffractée A dont les limites, un peu imprécises, sont environ 50 et 170 $\text{\AA}$; cette bande diffractée ne se voit que très faiblement sur le fond continu de la plaque photographique; le cliché 2 n'a pu être reproduit qu'après deux tirages successifs sur plaques à très grand contraste (Guilleminot collodium). Parfois, une autre bande très étroite est visible aux environs de 20 $\text{\AA}$ (peut-être $\text{K}_2\text{O} = 23,8 \text{\AA}$).

Sur deux clichés seulement, l'impression des faisceaux diffractés a été vraiment accusée (cliché 3). Dans ce cas, la bande A s'élargit; du côté des grandes longueurs d'onde, elle atteint environ 200 $\text{\AA}$; du côté des faibles longueurs d'onde, sa limite est imprécise par suite de l'irradiation des faisceaux direct et réfléchi; on peut seulement affirmer

qu'elle n'est pas supérieure à $8 \text{ \AA}$. On voit apparaître aussi une autre bande B, moins intense, dont les limites sont environ 250 et $700 \text{ \AA}$.

Il faut remarquer d'ailleurs que la précision de la méthode ne permet pas de dire si chacune des bandes diffractées est continue ou formée de nombreuses radiations monochromatiques voisines.

Il est probable que l'interruption observée entre les bandes A et C (entre 200 et $250 \text{ \AA}$ environ) provient de ce que l'absorption par l'air dans cette région devient considérable. En extrapolant les résultats d'Holweck (fig. 22), on obtient dans cette région un coefficient d'absorption de plusieurs centaines (cm.^{-1}) à la pression atmosphérique et, par suite, de quelques dixièmes à la pression utilisée (une fraction de millimètre de mercure); pour $\mu = 0,1$, l'intensité est divisée par 400 après un parcours de 60 cm. J. J. Thomson a observé, dans le rayonnement émis par la décharge à basse pression, des radiations qui sont presque entièrement absorbées par quelques centimètres d'air sous la pression de $1/100^{\text{e}}$ de mm. de mercure. Les mesures d'absorption par l'oxygène dans l'ultra-violet donnent pour certaines radiations des coefficients d'absorption considérables ⁽¹⁾.

Sur les clichés, les spectres diffractés du premier ordre étant peu intenses, l'impression due aux spectres diffractés d'ordre supérieur doit être négligeable; le calcul montre que la bande C ne peut être considérée comme le spectre diffracté de deuxième ordre correspondant aux radiations pour lesquelles le spectre du premier ordre est la bande A.

⁽¹⁾ LANDENBUG et VAN VOOHIS, *Phys. Rev.*, **40**, 1932, p. 1018 et **43**, 1933, p. 315. L'absorption par l'oxygène présente un maximum très aigu (490 cm.^{-1} à la pression atmosphérique) pour $1450 \text{ \AA}$; on observe un autre maximum au-dessous de $1100 \text{ \AA}$; l'absorption devient alors faible, puis reprend des valeurs très élevées vers $300 \text{ \AA}$.

CONCLUSIONS

I. — Discontinuités du potentiel.

a) Lorsqu'une substance semi-conductrice est traversée par un courant électrique, des discontinuités du potentiel apparaissent sur les électrodes; on peut dire encore que la surface de séparation d'une substance semi-conductrice et d'un métal possède *une résistance de contact*.

J'ai montré que les discontinuités se produisent quelle que soit la tension établie entre les électrodes; elles sont relativement d'autant plus importantes que cette tension est plus faible; elles dépendent du sens du courant.

b) Les résistances de contact varient dans le même sens que la résistivité de la substance semi-conductrice; elles se modifient sous l'influence du passage du courant et de diverses causes physiques: température, éclaircissement de la surface de contact, pression exercée par les électrodes.

c) Les discontinuités du potentiel s'établissent en courant alternatif, mais l'expérience montre que le contact présente une capacité d'autant plus faible que la résistivité de la substance est plus élevée; les valeurs obtenues sont de l'ordre de grandeur de 10^{-10} ou 10^{-9} farads par centimètre carré.

d) Les considérations théoriques suivantes m'ont permis d'interpréter convenablement les résultats expérimentaux: Lorsqu'un courant électrique traverse la surface de contact d'une substance semi-conductrice et d'une électrode métallique, une charge électrique spatiale apparaît dans une couche mince de la substance; un champ électrique élevé se trouve

ainsi créé qui permet l'échange de centres chargés entre les deux milieux. La capacité du contact indique d'une manière approchée la profondeur de la substance dans laquelle se produit la variation rapide du potentiel ; les résultats obtenus sont de l'ordre de grandeur de 10^{-2} à 10^{-3} cm.

II. — Emission d'un rayonnement.

a) Lorsqu'une des électrodes métalliques est constituée par une grille, elle est le siège de l'émission d'un rayonnement électro-magnétique ionisant et de centres électriques chargés, pourvu que la discontinuité du potentiel atteigne une valeur suffisante.

b) L'intensité du rayonnement émis varie au cours du temps ; j'ai montré qu'elle dépend de la résistivité de la substance et de la pression exercée par la grille et que le rayonnement disparaît dans un vide poussé.

c) Une couche mince d'air située contre la substance semi-conductrice participe à la conduction du courant et devient lumineuse ; l'hypothèse proposée dans ce travail situe l'émission du rayonnement dans cette couche d'air.

d) L'étude de l'absorption du rayonnement par l'air et son analyse dans un spectrographe à vide m'ont donné des résultats concordants. Le rayonnement est complexe ; il contient des radiations dont les longueurs d'onde sont comprises entre une dizaine d'angströms et quelques centaines d'angströms.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Applications de l'effet Raman à la Chimie.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 janvier 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

